UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. Samuel KLEINER

Ingénieur-Chimiste I. C. N.
Licencié ès Sciences

1re THÈSE. — **Hydrogénation catalytique et empêchement stérique. Etude de quelques heptènes.**

2e THÈSE. — **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 7 Juillet devant la Commission d'examen

Président : M. GUNTZ.

Examinateurs { MM. VAVON.
TRAVERS.

NANCY
IMPRIMERIE NANCÉIENNE, 15, RUE DE LA PÉPINIÈRE
—
1923

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PAR

M. Samuel KLEINER

Ingénieur-Chimiste I. C. N.
Licencié ès Sciences

1re THÈSE. — Hydrogénation catalytique et empêchement stérique. Etude de quelques heptènes.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 7 Juillet devant la Commission d'examen

Président : M. GUNTZ.

Examinateurs { MM. VAVON. TRAVERS.

NANCY
IMPRIMERIE NANCÉIENNE, 15, RUE DE LA PÉPINIÈRE

1923

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen: M. PETIT

Assesseur: M. GAIN

Professeurs honoraires:

MM. HALLER, BLONDLOT, CARTAN, BLAISE, LE MONNIER, THOULET, MULLER

Chargé de cours honoraire: M. MILLOT

Professeurs:

MM.	PETIT	Chimie agricole.
	VOGT	Mathématiques appliquées.
	GUNTZ	Chimie minérale.
	CUÉNOT	Zoologie.
	MINGUIN	Chimie.
	GAIN	Botanique.
	GUTTON	Physique.
	GUYOT	Chimie tinctoriale (en congé).
	HUSSON	Mécanique rationnelle.
	MAUDUIT	Electrotechnique.
	N...	Géologie.
	LEAU	Calcul différentiel et intégral.
	BOURION	Chimie physique et Electrochimie.
	DARMOIS (E.)	Physique.
	VAVON	Chimie organique.
	TRAVERS	Chimie industrielle.
	N...	Minéralogie.
	DARMOIS (G.)	Analyse supérieure.
	BOUIN	Zoologie appliquée.
	CROZE	Physique.
	GRUMBACH	Physique.

Chargés de Cours:

MM.	COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
	JOLY	Géologie.
	LONGCHAMBON	Minéralogie.

Maîtres de Conférences:

MM.	MOREAU	Botanique.
	MENTRÉ	Mécanique appliquée.

Secrétaire: M. BERTRAND.

A MES PARENTS

A MON MAITRE

M. G. VAVON

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

Hommage respectueux.

PREMIÈRE THÈSE

Hydrogénation catalytique et Empêchement stérique

ÉTUDE DE QUELQUES HEPTÈNES

Introduction

SUR L'EMPÊCHEMENT STÉRIQUE

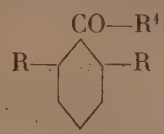
Victor Meyer, en voulant éthérifier l'acide mésitylèn-carbonique, n'obtint qu'un rendement de 9% en éthersel, tandis que l'acide benzoïque, dans les mêmes conditions, lui donnait 92%. En cherchant les causes de cette anomalie, il a été amené à énoncer la théorie de l'empêchement stérique.

Victor Meyer et ses élèves ont montré (1) que les acides benzoïques orthosubstitués

dont les radicaux sont des groupements Br, Cl, NO^2, COOH, CH^3, s'éthérifient très difficilement. Ils expliquent cet empêchement par la position des deux radicaux dans l'espace, qui, par leur présence, empêchent l'accès de l'alcool vers la fonction acide à éthérifier. La cause de cet empêchement est donc d'ordre stérique.

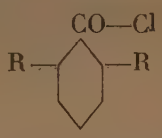
Sudborough (2) a montré qu'il y a diminution de la vitesse d'éthérification pour les acides gras, à mesure que la chaîne se ramifie.

D'après Fritz Baum (3), les cétones aromatiques de la forme



donnent très difficilement des oximes et des phénylhydrazones.

Victor Meyer (4) et Sudborough (5) ont trouvé que les chlorures d'acide orthodisubstitués, de formule



sont difficiles à transformer en acides par l'eau.

Claus et Herbrany (6) signalent le même phénomène dans la saponification des nitriles orthodisubstitués.

A côté de ces exemples, qui confirment la théorie de l'empêchement stérique, il y en a d'autres qui sont en contradiction avec cette théorie.

Les acides aromatiques orthonitrés, ou les amines aromatiques orthonitrées, se réduisent plus facilement que leurs isomères (Goldschmidt et Inghelbrechsten) [7].

L'oxydation des chaînons latéraux est plus entravée par des substitutions en méta qu'en ortho et para (Cohen et Miller) [8].

Un assez grand nombre d'auteurs ont expliqué cet empêchement, en l'attribuant à la nature chimique ou électrique des radicaux (9).

Entre les théories extrêmes, celle qui attribue l'empêchement au volume et celle qui l'attribue à sa nature chimique, on peut prendre, comme l'a fait Nef (10), une explication moyenne. Le volume occupé par les radicaux et aussi leur nature chimique ont une part dans l'empêchement. Chacun de ces phénomènes s'exerce dans un sens qui n'est pas toujours le même pour les deux. Le phénomène observé n'est que la résultante des deux phénomènes : l'influence des radicaux par leur volume et par leur nature chimique.

Si on considère le cas des substitutions de radicaux aliphatiques saturés, ces exceptions disparaissent et une substitution en ortho gêne toujours la réaction.

EMPÊCHEMENT STÉRIQUE DE LA DOUBLE LIAISON

Pour la double liaison, il existe un grand nombre de réactions qualitatives, comme la fixation d'hydrogène, d'hydracides, formation de nitrosochlorures, de nitrosites et de nitrosates, d'ozonides ou l'oxydation par le permanganate. La plupart de ces réactions n'ont pas donné lieu à des mesures quantitatives. Au point de vue de la vitesse de formation, on n'a étudié que la fixation d'halogènes, d'hydracides et d'hydrogène.

HYDRACIDES

Parmi les carbures éthyléniques, le propylène fixe plus facilement les hydracides que le pentène normal, et celui-ci plus facilement que l'octène normal. Pour différents isomères, la combinaison peut être plus ou moins facile. Ainsi, l'hexène 2 absorbe l'acide chlorhydrique concentré, même à la température ordinaire, tandis que l'hexène 1 ne le fixe qu'à 100°. Les heptènes se comportent de la même façon (11).

Des exemples ci-dessus, il résulte que la fixation d'hydracides ne suit pas les lois de l'empêchement stérique.

L'augmentation du poids moléculaire rend plus difficile la fixation de l'hydracide; mais, pour les différents isomères, ce ne sont pas ceux qui ont le plus de radicaux sur la double liaison qui fixent le plus difficilement l'hydracide.

HYDROGÈNE

M. Détrie (12) a comparé, au point de vue de la vitesse d'hydrogénation, quelques dérivés éthyléniques du camphre. Il a comparé l'éthylidèncamphre, le hexahydrobenzal-

camphre, l'anisalcamphre et le méthylsalicylalcamphre. Ses résultats sont en concordance avec les théories de l'empêchement stérique.

MM. Vavon et Husson (13) ont étudié l'hydrogénation des acides cinnamique, α méthylcinnamique, β méthylcinnamique et l'acide α β diméthylcinnamique, et leurs éthers méthyliques et éthyliques. Leurs résultats sont en concordance avec les théories de l'empêchement stérique.

A part ces quelques travaux, tout ce qui a été fait au point de vue de l'empêchement stérique de la double liaison se rapporte à la fixation d'halogènes, en particulier du brome. C'est donc ce dernier point que je vais développer.

FIXATION DU BROME

Ordre de la réaction. — La fixation du brome sur les doubles liaisons est une réaction bimoléculaire, comme l'ont montré Reischer (14) pour l'acide fumarique, Polotnikov (15) et T. Steward et K.-R. Edlund (16) pour l'éthylène, Hertz et Mylius (17) pour l'acide cinnamique, Sudborough et John Thomas (18) pour les acides cinnamique et crotonique.

D'après Barreth et Lapworth (19), la réaction est trimoléculaire pour l'acide benzylidenmalonique. Avec l'acide bromocinnamique, elle est trimoléculaire et devient bimoléculaire par addition de bromure de potassium et d'acide chlorhydrique.

Equilibre. — Différents auteurs ont étudié l'addition du brome pour voir si elle donne lieu à un équilibre, ou si la réaction est totale.

Bauer (20) étudie l'équilibre $CCl^2 = CCl^2 + Br^2 = CCl^2Br - CCl^2Br$ dans les deux sens, et conclut que la réaction est reversible et limitée à 30 % de dibromure formée. Bauer et Moser (21) étudient l'équilibre de l'addition du brome sur les nitriles phénylcinnamiques dans le chloroforme. Le brome se fixe jusqu'à ce que s'établisse un équilibre qui est le même dans les deux sens. Dans le cas où la fixation du brome est

facile, la limite est rejetée si près du côté du dibromure qu'on ne peut pas déceler le brome libre (22).

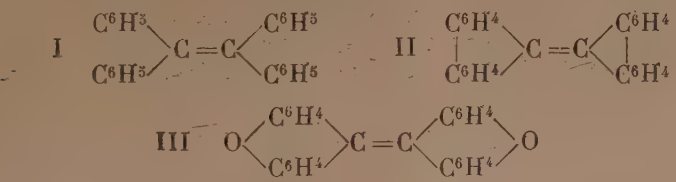
THÉORIES DE L'ADDITION

Pour chercher si la fixation du brome suit les lois de l'empêchement stérique, de nombreux exemples ont été étudiés. Les résultats obtenus semblent être en contradiction les uns avec les autres. Pour certains auteurs, les radicaux voisinant la double liaison empêchent la fixation du brome par suite de *leur volume*; pour d'autres, au contraire, l'empêchement est dû à la *nature chimique* de ces radicaux.

D'autres montrent d'une façon certaine que la fixation du brome ne suit pas les lois de l'empêchement stérique.

J'exposerai des exemples soutenant chacune de ces théories.

D'après Biltz (23), le tétraphényléthylène ne donne aucun produit d'addition par le brome, tandis que d'autres corps contenant quatre groupements phényles l'additionnent facilement. Ainsi, le dibiphényléthylène et le dioxyde du tétraphényléthylène fixent du brome.

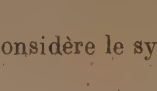


La différence entre le premier et les deux autres est que le premier a les groupements phényles libres qui peuvent ainsi empêcher par leur volume l'accès du brome, atome à volume assez gros. Ce même corps fixe au contraire de l'hydrogène, ce qui confirme encore la théorie, le volume de l'hydrogène étant très petit et trouvant assez de place pour s'approcher de la double liaison.

La nature électronégative des groupements phényles ne saurait être la cause de cet empêchement, car les deux derniers corps additionnent le brome.

Bilz étudie encore (24) d'autres dérivés phénylés et halogénés avec un, deux ou trois groupements phényles, qui additionnent le brome avec des vitesses plus ou moins grandes.

D'après Hugo Bauer (25), c'est la nature chimique des radicaux qui influe le pouvoir additif. La faculté d'additionner du brome pour une double liaison est diminuée quand les deux carbons de la double liaison sont reliés aux radicaux suivants : COOH, COOR, C^6H^5, Br, soit plusieurs fois au même radical, soit à différents radicaux à la fois.

Si on considère le système  et si R_1 et R_2 sont des groupements COOH ou des C^6H^5, le brome se fixe seulement si les deux autres radicaux ne sont pas du brome. Le chlore et le cyanogène ont la même action que les radicaux précédents (26).

L'auteur conclut que l'addition du brome sur les doubles liaisons dépend de l'influence négativante des radicaux et cette influence augmente avec la négativité des radicaux.

S. Reich, Araus, Potock et Tempel (27) étudient la fixation du brome sur les acides chlorobromocinnamiques isomères

$$Cl\ C^6H^4 — CH = CBr — CO^2H$$

ayant le chlore en ortho, méta ou para, et chacun de ces corps se trouvant sous les deux formes cis et trans.

J'indiquerai la méthode employée par ces auteurs au chapitre de la fixation du brome.

De leur étude, ils concluent que la forme trans (par rapport au noyau et à la fonction acide) fixe le plus difficilement le brome. La position ortho a une grande influence, en empêchant presque complètement la fixation. La position para n'a aucune influence. Pour la forme cis, la position du chlore dans le noyau n'a qu'une influence secondaire.

S. Reich, R. Van Wick et C. Wælle (28) étudient une série de dérivés du styrolène $C^6H^5 — CH = CH^2$, en substituant les hydrogènes de la double liaison par du brome, C^6H^5, CN, COOH.

Ils comparent le stylbène, le bromo-styrolène, l'acide cinna-

mique, le nitrile cinnamique, le cinnamate d'éthyle de phényle, etc., etc.

Leurs résultats montrent que le remplacement d'un radical aliphatique par un radical phényle diminue beaucoup le pouvoir additif, que les halogènes abaissent ce pouvoir, mais moins que le nitrile. Le carbonyle a une influence voisine du CN. L'éthérification diminue beaucoup l'effet du carbonyle. Une double substitution des radicaux précédents empêche presque complètement l'addition.

C.-F. Van Duin (29) étudie l'addition du brome sur les acides monosulfocinnamiques et leurs sels de soude. La vitesse d'addition n'est influencée que faiblement par la position occupée par le groupement sulfonique, par rapport au grand ralentissement qu'exercent ces groupements par leur nature même.

Hoffmann et Kirmreuther (30) étudient l'addition du brome sur les chloroéthylènes. Ceux-ci se classent dans l'ordre suivant de difficulté croissante :

$$CCl^2 = CHCl \qquad CHCl = CHCl \qquad CCl^2 = CCl^2$$

Signalons encore un travail de Barreth et Lapwoorth (31) sur l'addition du brome à l'acide crotonique, benzilidenmalonique et bromocinnamique, un travail de Herz et Mylius (32) sur l'addition du brome à l'acide cinnamique, en faisant varier les conditions qui influent la vitesse de la réaction, et enfin un travail de Gino Abati (33) sur l'addition du brome aux composés suivants : méthylcharicol, eugénol, méthyleugénol, safrol, myristicène, apiol, gaïacol.

Des exemples précédents il résulte que, si le volume des radicaux joue un rôle dans la fixation du brome, leur nature chimique joue un rôle plus important.

Pour pouvoir tirer des conclusions au point de vue de l'empêchement stérique, il faut comparer entre eux des corps dont les radicaux soient de même nature et de faible affinité chimique, comme les radicaux saturés de série grasse. C'est dans ce sens qu'ont porté les remarquables travaux de Sudborough et John Thomas, et ceux de Reich et ses élèves. Leurs résultats

prouvent non seulement que la fixation du brome ne suit pas les lois de l'empêchement stérique, mais qu'elle varie dans le sens contraire.

L'accumulation des radicaux, méthyle, éthyle, etc., augmente la vitesse d'addition du brome.

Il faut remarquer que dans tous les autres cas, c'est-à-dire pour l'éthérification, saponification des acides, nitriles, chlorures d'acide, etc., lorsque les substitutions étaient des radicaux saturés de série grasse, la théorie de l'empêchement stérique de Victor Meyer se vérifiait toujours.

Le plus remarquable travail de tout ce qui a été fait pour la fixation du brome est celui de Sudborough et John Thomas (34). Ils étudient différents acides éthyléniques ayant la double liaison en α β ou plus éloigné.

Ils obtiennent le tableau suivant, donnant la constante de vitesse :

CORPS.	FORMULE	$^1/t \cdot {}^x/a(a-x)$	
		Minim.	Maxim.
Acide crotonique.....	$CH^3-CH=CH-CO^2H$	$1,8\ 10^{-5}$	$2,4\ 10^{-5}$
Acide cinnamique.....	$C^6H^5-CH=CH-CO^2H$	$1,8\ 10^{-4}$	$2,6\ 10^{-4}$
Cinnamate de méthyle.....	$C^6H^5-CH=CH-CO^2CH^3$	$1,2\ 10^{-4}$	$2,3\ 10^{-4}$
— d'éthyle.....	$C^6H^5-CH=CH-CO^2C^2H^5$	$1,2\ 10^{-4}$	$1,7\ 10^{-4}$
Acide β éthylacrylique.....	$C^2H^5-CH=CH-CO^2H$	$3,3\ 10^{-5}$	$6,0\ 10^{-5}$
— α oléïque.....	$CH^3(CH^2)^{14}-CH=CH-CO^2H$	$2,3\ 10^{-5}$	$2,6\ 10^{-5}$
— β γ phénylcrotonique.	$C^6H^5-CH=CH-CH^2-CO^2H$	3,5	6,3
— allylacétique.....	$CH^2=CH-CH^2-CH^2-CO^2H$	$1,4\ 10^{-2}$	$2,3\ 10^{-2}$
— éthylidènepropionique	$CH^3-CH=CH-CH^2-CO^2H$	10	48
— undécylénique.....	$CH^2=CH-(CH^2)^8-CO^2H$	0,5	1,4
— oléïque.....	$C^8H^{17}-CH=CH-(CH^2)^7-CO^3H$	14,0	31,3

La vitesse de fixation du brome est très lente quand la double liaison se trouve en α β à côté du groupement carbonyle. Elle est beaucoup plus rapide dans une autre position. La cause de cette diminution de la vitesse en α β est due à la nature négative du groupement COOH plutôt qu'à un effet stéréochimique.

Dans un second travail (35), les mêmes auteurs étudient la

vitesse de l'addition du brome sur d'autres acides éthyléniques et obtiennent le tableau suivant :

CORPS	FORMULE	$^1/t \cdot x/a(a-x)$ Minim.	Maxim.
Acide crotonique.....	$CH^3—CH=CH—CO^2H$	$4,6\ 10^{-6}$	$6,1\ 10^{-6}$
— angélique.....	$CH^3—CH=C(CH^3)—CO^2H$	$0,8\ 10^{-4}$	$1,9\ 10^{-4}$
— tiglique.....	$CH^3—CH=C(CH^3)—CO^2H$	$1,3\ 10^{-5}$	$9,9\ 10^{-5}$
— β diméthylacrylique..	$(CH^3)^2C=CH—CO^2H$	$5,8\ 10^{-3}$	$7,0\ 10^{-3}$
— triméthylacrylique....	$(CH^3)^2C=C(CH^3)—CO^2H$	$1,1\ 10^{-2}$	$2,2\ 10^{-2}$
— δ phényl Δ^β penténoïque.....	$C^6H^5—CH^2—CH=CH—CH—CO^2H^2$	$3,1\ 10^{-1}$	$3,7\ 10^{-1}$
— δ phény' Δ^γ penténoïque.....	$C^6H^5—CH=CH—CH^2—CH^2—CO^2H$	45,7	82,3
— hydrosorbique.....	$CH^3—CH^2—CH=CH—CH^2—CO^2H$	$1,3\ 10^{-2}$	$3,3\ 10^{-2}$

Ces résultats montrent que la substitution des groupements méthyles aux hydrogènes de la double liaison facilite l'introduction du brome d'une façon appréciable.

S. Reich, R. Van Wyck et C. Wælle (36) étudient la vitesse de fixation du brome sur une série de dérivés du styrolène $C^6H^5CH=CHR$ ou $C^6H^5CH=C(R_1)(R_2)$ Ils étudient le méthyle, éthyle, isobutyle, hexyle, diméthyle, méthyle n. butyle styrolène et le benzylidèncyclohexane.

Ils concluent : 1° que la capacité additive du styrolène pour le brome est légèrement augmentée par la substitution d'alcoyle aux atomes de H du groupement CH^2. Elle l'est davantage par une double substitution que par une simple; 2° que

l'allongement de la chaîne droite de l'alcoyle abaisse le pouvoir additif; 3° qu'il semble être de même quand la chaîne droite fait place à une chaîne ramifiée; 4° que la structure cyclique de la chaîne augmente la capacité d'addition. La cyclisation semble maintenir le radical en dehors de la sphère d'action de la double liaison.

Bauer et Moser (37) ont trouvé que l'addition du brome sur le méthylstilbène est plus rapide que pour le stilbène; donc, le méthyle facilite l'addition du brome.

Des exemples de plus haut, il résulte que l'addition du brome aux doubles liaisons ne suit pas les lois de l'empêchement stérique.

Le but de mon travail a été d'étudier comment se comporte la double liaison au point de vue de l'empêchement stérique, par addition d'hydrogène.

Pour me mettre à l'abri des difficultés indiquées plus haut, j'ai choisi comme corps à comparer un certain nombre d'heptènes isomères. Ces corps n'ayant aucune fonction à caractère chimique prononcé et ayant même poids moléculaire, les résultats obtenus traduiront aussi exactement que possible l'influence du volume occupé par les radicaux.

Les heptènes préparées sont les suivants :

1° Heptène 1;

2° Heptène 3;

3° Diméthyle 2.4, pentène 2;

4° Ethyle 3, pentène 2;

5° Diméthyle 2.3, pentène 2;

6° Paraméthylcyclohexène.

Les cinq premiers de ces corps peuvent être considérés comme dérivant de l'éthylène par substitution :

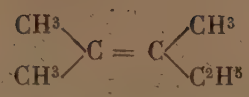
D'un radical : $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH=CH^2$.

De deux radicaux :

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH=CH-CH^2-CH^3$$

De trois radicaux :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH^3 \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH-CH<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

De quatre radicaux : 

Je tiens à faire remarquer que, dans la préparation de mes corps, j'ai toujours eu le soin d'éviter les méthodes de préparation qui pouvaient donner plusieurs isomères, en utilisant presque dans tous les cas les méthodes ne donnant, par le jeu des formules, qu'un corps unique.

En plus de la fixation de l'hydrogène, j'ai étudié aussi la fixation du brome.

Ayant comme corps intermédiaires dans la préparation de mes carbures, une aldéhyde : l'œnanthol, et deux cétones isomères : la dipropyl et la diisopropylcétone ; je les ai comparées, au point de vue de l'empêchement stérique, par la vitesse d'hydrogénation et par la vitesse de formation des oximes correspondantes.

Pour terminer le travail, j'ai essayé d'appliquer mes résultats à l'étude des pinènes.

Le présent travail est divisé dans les cinq chapitres suivants :

1° Préparation des heptènes ;

2° Formation des oximes et hydrogénation des cétones ;

3° Addition du brome et de l'hydrogène aux heptènes ;

4° Application de l'hydrogénation aux mélanges de pinènes ;

5° Conclusions.

Ce travail a été inspiré par M. le professeur G. Vavon et a été exécuté sous sa haute direction et à l'aide de ses bienveillants conseils. Qu'il me soit permis, avant de commencer l'exposé de mes recherches, de remercier ici mon savant maître et de lui adresser l'expression respectueuse de ma plus vive reconnaissance.

Je prie aussi M. le professeur Guntz, directeur de l'Institut chimique, d'accepter mes plus vifs remerciements pour les facilités que j'ai eues à l'Institut chimique, au cours de mon travail.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

(1) V. Meyer. — *Bericht* 27, 510, 1582, 3146.

(2) Sudborough. — *Chemical Society* 75, 467.

(3) Fritz Baum. — *Bericht* 28, 3207.

(4) V. Meyer. — *Bericht* 27, 3153.

(5) Sudborough. — *Chemical News* 71, 239.

(6) Claus et Herbrany. — *Liebig's Annalen*, 265, 364.

(7) Goldschmidt et Ingelbrechtsen. — *Zeitchrift f. Ph. Ch.* 48 (1004), 435.

(8) Cohen et Miller. — *Proc. Chemical Soc.* 20, 11.

(9) Michael. — *Bericht* 39, 2.139; 42, 310, 3.157.
Kaufman et Frank. — *Bericht* 40, 3.999.
Goldschmidt. — *Bericht* 39, 711.

(10) Nef. — *Liebig's Annalen*, 298, 207.

(11) Schorlemmer et Morgan. — *Liebig's Annalen* 177 (1875), 256.
Schorlemmer. — *Liebig's Annalen* 166 (1873), 177.

(12) Détrie. — *Thèse de Doctorat*, Nancy 1922.

(13) Vavon et Husson. — *Comptes rendus* 176 (1923), 989.

(14) Reicher. — *Chemische Dynamik* (1896), p. 109.

(15) Polotnikov. — *Zeitschrift f. Ph. Ch.* 53, 605.

(16) J. Steward et K.-R. Edlund. — *Journal American Chemical Society* 45 (1923), 1.014.

(17) Herz et Mylius. — *Bericht* 39 (1906), 3.816.

(18) Sudborough et John Thomas. — *Proc. Chemical Society* 22 (1906), 318.

(19) Barret et Lapworth. — *Proc. Chemical Society* 23 (1907), 18.

(20) Hugo Bauer. — *Journal f. pr. Ch.* 72 (1903), 201.

(21) Bauer et Moser. — *Bericht* 40 (1907), 918.

(22) C.-F. Van Duin. — *Rec. fr. Chimiques des Pays-Bas* 41 (4), 421.

(23) Bilz. — *Liebig's Annalen* 296 (1897), 31.

(24) Bilz. — *Liebig's Annalen* 296, 263.

(25) Hugo Bauer. — *Bericht* 37, 3.137.

(26) Bauer. — *Journal f. pr. Ch.* 72 (1903), 201.

(27) S. Reich, Araus, Potok et Tempel. — *Helvetica Chem. Acta* 3 (1920), 793.

(28) S. Reich, R. Van Wyck et C. Wælle. — *Helvetica Chem. Acta* 4 (1921), 242.

(29) C.-F. Van Duin. — *Recueil Chimiques Pays-Bas* 41 (4), 402.

(30) Hofman et Kirmreuther. — *Bericht* 42 (1909), 4.481.

(31) Barreth et Lapwoerth. — *Proc. Chemical Society* 23 (1907), 18.

(32) Herz et Mylius. — *Bericht* 39, 3.816.

(33) Gino Abati. — *Gazzetta Chimica Ital.* 40 (2), 89.

(34) Sudborough et John Thomas. — *Chemical Society* 97 (1910), 715.

(35) Sudborough et John Thomas. — *Chemical Society* 97 (1910), 2.450.

(36) S. Reich, R. Van Wyck et C. Wællé. — *Helvetica Chemica Acta* 4 (1921), 242.

(37) Bauer et Moser. — *Bericht* 40 (1907), 918.

Préparation des corps

HEPTÈNE 1 OU AMYLÉTHYLÈNE

Historique. — Schorleman (1) a obtenu cet heptène en chauffant le chlorure d'heptyle avec l'acétate de potasse et l'acide acétique vers 160°. Morgan (2) l'a obtenu en faisant passer de l'iodure d'heptyle en vapeur sur de la chaux chauffée au rouge. On obtient plusieurs heptènes, qu'on sépare par HCl fumant à froid. L'heptène normal ne donne de chlorure que vers 120°.

La méthode par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure d'heptyle ne donne pas de bons rendements et ne peut pas être employée pour préparer de plus grandes quantités.

Ida Welt (3) a préparé ce carbure en décomposant le palmitate d'heptyle à température élevée. L'auteur prépare le palmitate par l'action du chlorure de palmityle sur l'alcool heptylique. On chauffe l'éther palmitique dans une atmosphère de CO^2, jusqu'à ce que le thermomètre plongeant dans le bain s'arrête à 350°. L'éther se décompose et il distille l'heptène bouillant à 95°, avec un rendement de 90%.

Préparation. — Pour préparer cet heptène, je suis parti de l'huile de ricin.

Elle donne par décomposition sèche, vers 340°, de l'œnanthol et de l'acide undecylénique, aussi de faibles quantités d'acroléine et divers acides gras supérieurs. L'acroléine passe

(1) A 136, 267; 166, 176.
(2) A 177, 308.
(3) B 30 (2), 1.494.

au début avec de petites quantités d'eau. Pour éviter les vapeurs d'acroléine, qui piquent les yeux même en très petites quantités, on fait le montage de la distillation de la manière suivante : le flacon du distillat porte un bouchon à trois tubes. Le premier amène le distillat, le deuxième est branché sur une trompe à eau et le troisième est ouvert à l'air. En ouvrant la trompe, elle aspire les vapeurs sans toutefois faire le vide, à cause de la rentrée libre.

Le thermomètre monte vers 150° et l'œnanthol distille; il monte de nouveau d'environ 100° et l'acide undécylénique distille. Après qu'il a distillé une quantité de produit d'environ un tiers de l'huile du ballon, la masse restante se polimérise et donne une sorte d'éponge.

Dans une de mes expériences, la quantité de produit étant trop grande, l'éponge formée a obstrué le tube de distillation, et le ballon a sauté en raison de la grande pression intérieure. Pour écarter l'obstruction produite par cette masse spongieuse, il ne faut pas employer plus de 125 grammes d'huile de ricin pour un ballon d'un litre.

Pour retirer du ballon la masse spongieuse, on enlève le feu pour quelques instants, puis on le remet de nouveau. La masse fond et on la coule chaude du ballon.

L'œnanthol est contenu dans la fraction 150-180°. On le purifie en passant par sa combinaison bisulfitique, puis on redistille. Il passe à 66° sous 44 mm.

Alcool heptylique. — L'œnanthol $CH^3—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CHO$ est hydrogéné par le noir de Pt par la méthode de M. Vavon (1). L'hydrogénation est assez difficile, car le Pt se fatigue vite. Cette méthode est quand même la plus avantageuse, les rendements étant presque quantitatifs, et les corps obtenus très purs. 56 grammes d'œnanthol dans 200 centimètres cubes d'acide acétique, avec 12 grammes de Pt, ont fixé 9 litres en six heures. L'alcool heptylique, séparé par distillation du

(1) *Thèse de Doctorat.* — Paris 1913.

solvant et de petites quantités d'œnanthol non hydrogénées, passe à 175-6° à la pression atmosphérique.

Déshydratation de l'alcool heptylique. — J'ai fait cette déshydratation d'après les indications de la méthode appliquée par Senderens à l'alcool octylique 1. D'après Th. King (1), l'alcool butylique normal donne, par déshydratation, rien que du butylène β. Je me suis proposé de vérifier la formule de mon corps, c'est-à-dire si la double liaison se trouve en 1 ou en 2, ou si j'ai préparé un mélange des deux. Les essais étant en cours, je me réserve de revenir sur cette formule, que je donne provisoirement sous toute réserve.

L'alcool est déshydraté par le sulfate d'alumine, d'après la méthode de Senderens (2), en le faisant passer goutte à goutte dans un tube chauffé vers 400° et contenant le sulfate d'alumine. On sépare le carbure obtenu de l'eau formée, puis on le sèche sur du chlorure de calcium.

Dans le cas de l'octène 1, Senderens explique les divers points d'ébullition donnés par les auteurs, par la grande énergie avec laquelle ce carbure retient l'eau.

Pour le heptène 1 aussi, les dernières traces d'eau sont assez difficiles à enlever. On enlève la plus grande partie d'eau par du chlorure de calcium et les dernières traces en distillant sur un peu de sodium.

On obtient ainsi le carbure pur passant à 95-96° sous 750 mm avec un rendement de 15% par rapport à l'huile de ricin.

$D^{17} = 0{,}709 \quad n_{17} = 1{,}4047 \quad R\,sp. \begin{cases} \text{trouvée } 0{,}3454 \\ \text{calculée } 0{,}3465 \end{cases}$

(1) *Chem. Soc.* 115, 1.404.
(2) *Annales de Chimie et Ph.* 25 (1912), 449.

HEPTÈNE 3 OU ÉTHYLPROPYLÉTHYLÈNE

Ce carbure a été préparé par Krapvin (1); Brooks Irweng Humphery (2) prépare cet heptène par l'action de la potasse sur l'iodure de l'alcool dipropylcarbinol (Eb = 93 — 95° D=0.7020).

Simon et Chavanes (3) emploient la méthode que j'ai utilisée et que je décrirai plus loin. J'avais appliqué cette méthode sans avoir eu connaissance du travail de ces savants.

Préparation. — Comme point de départ, j'ai pris l'alcool butylique normal, que j'ai oxydé par la méthode de Fournier (4) en le transformant en acide butyrique. L'oxydation se fait par le permanganate de potasse solide, qu'on introduit dans un ballon contenant de l'alcool et refroidi préalablement. Pour éviter les surchauffes dues à l'action du permanganate solide, on introduit dans le ballon même de la glace pilée.

A un mélange de 100 grammes d'alcool, 30 grammes NaOH et 300 grammes d'eau, on ajoute 280 grammes $KMnO^4$, en agitant vivement pendant l'introduction. On laisse en contact pendant quarante-huit heures, pour permettre une oxydation plus complète. On essore après le MnO^2 formé. On concentre le liquide. On ajoute de l'acide sulfurique. L'acide butyrique surnage. On décante, on épuise la solution aqueuse avec de

---

(1) *Bul. Soc. Impériale des Naturalistes Moscou* (1908), 1-176; *Centralblatt*, 1, 1.336. La référence ne donne pas la méthode de préparation, mais seulement ces constantes : Eb=96°5, D=0,7005. Je n'ai pu avoir le mémoire original.

(2) *Journ. Amer. Chem. Soc.* 40, 822-56.

(3) Chavannes Simon C. r. 168, 1.324-6.

(4) *C. r.* 144, 331 et 32 (4), 5, p. 920.

l'éther, on chasse l'éther et on rectifie. L'acide butyrique passe à 163° sous la pression ordinaire. Rendement 70%.

Dipropylcétone. — L'acide butyrique est transformé en dipropylcétone par la méthode de Senderens (1), d'après l'équation :

$$2\ C^3H^7—COOH = C^3H^7—CO—C^3H^7 + H^2O + CO^2$$

L'acide est introduit goutte à goutte dans le tube à réaction contenant de la thorine préparée à partir du nitrate et chauffée électriquement vers 400-450°. Le gaz carbonique dégagé, passant dans un barboteur, indique la vitesse de la réaction.

La réaction terminée, on lave le liquide à la soude pour enlever l'acide non transformé. Cet acide, après purification, peut être traité à nouveau, ce qui augmente beaucoup le rendement, qui arrive à 90%.

La dipropylcétone rectifiée passe à 143-144°.

Hydrogénation de la dipropylcétone. — On l'hydrogène d'après la méthode au noir de Pt de M. Vavon. Le meilleur solvant est l'acide acétique. 80 grammes de dipropylcétone dans 140 centimètres cubes d'acide acétique, avec 6 grammes de platine, ont fixé 15 litres en trois heures. On a avantage à ne pas pousser l'hydrogénation jusqu'au bout, car, vers la fin de l'expérience, la vitesse est très lente et le platine se fatigue trop vite. On rectifie pour séparer la cétone restante et le solvant. Le dipropylcarbinol passe très pur à 153-155°, avec un rendement de 90%.

Déshydratation du dipropylcarbinol. — J'ai essayé de déshydrater cet alcool par la méthode Cahours (2), par l'acide oxalique anhydre, appliquée par Saytzew aux alcools tertiaires. Elle semble ne pouvoir se produire qu'avec les alcools tertiaires. Les rendements en heptène 3 sont insignifiants.

La méthode de Senderens, par le sulfate d'alumine, donne

---

(1) *Ann. Ch. et Ph.* 28 (1913), 243.

(2) *C. r.* 86, 991.

au contraire de très bons résultats. Les rendements sont d'environ 70 %.

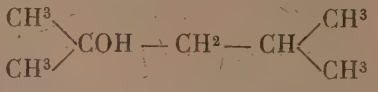
Le carbure séparé de l'eau est séché, et enfin distillé sur du sodium. Il passe à 95°,5 — 96°,5.

$D_{17} = 0{,}703$ $n_{17} = 1{,}4045$ R sp. { trouvée 0,3484 / calculée 0,3465

J'ai essayé de préparer des dérivés de ce carbure. Le nitrosochlorure obtenu est une huile difficile à purifier.

LE DIMÉTHYLE 2,4 PENTÈNE 2 OU LE DIMÉTHYLISOPROPYLÉTHYLÈNE

Ce carbure a été préparé par Pavlov (1) à partir du diméthylisobutylcarbinol, qu'il préparait par l'action du chlorure de valéryle sur le zinc méthyle. Pour deux molécules $Zn(CH^3)^2$, on introduit une molécule de chlorure de valéryle, préparée à partir de l'acide correspondant et on laisse le mélange. Après deux jours, le mélange ne contient pas encore d'alcool, mais seulement de la méthylisobutylcétone. La seconde phase de la réaction se termine après avoir laissé séjourner pendant 30 jours. On trouve l'alcool, qui passe de 129-131°. D'après son mode de formation, l'alcool aurait la formule suivante :

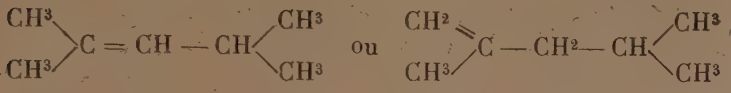


L'iodure de diméthylisobutylcarbinol, décomposé à la potasse alcoolique en chauffant le mélange quelques heures

---

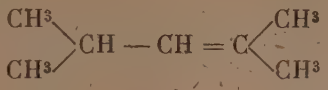
(1) A 173, 194.

au réfrigérent ascendant, donne un heptène. D'après sa formation, l'heptène peut avoir l'une des deux formules suivantes :



Reformatzky (1) a préparé ce carbure en distillant l'alcool acide :

avec de l'acide sulfurique au 1/5e. On obtient une huile qui, chauffée en tube scellé vers 160°, donne du CO^2, de l'eau et le carbure



Préparation. — Pour la préparation de ce carbure, je n'ai pu me servir d'aucune des méthodes précédentes. La méthode de Pavlov ne conduit pas de façon certaine à un carbure unique, parce que la déshydratation de l'alcool tertiaire peut se faire de deux façons, et il est possible qu'on obtienne un mélange de deux isomères. D'ailleurs, la méthode est excessivement longue. La méthode de Reformatzky ne convient pas pour la préparation de quantités notables de corps.

J'ai appliqué à ce carbure la même méthode de préparation qu'à celle de l'heptène 3.

On part de l'alcool isobutylique, qu'on oxyde par la méthode de Fournier, décrite plus haut. L'acide isobutyrique obtenu bout à 153-155°. Cet acide a été passé sur la thorine vers 450° et on obtient la diisopropylcétone avec un rendement de 85 % Eb. 123-4°. La cétone a été hydrogénée par le noir de Pt 80 gr. de diisopropylcétone dans 140 cmc. d'acide acétique avec

(1) B. 28 (1895) 2884.

6 gr. de platine ont fixé 16 litres en quatre heures. Le diisopropylcarbinol obtenu après séparation bout à 130-133°. Ce dernier est déshydraté par le sulfate d'alumine, comme les carbures précédents. Le diméthylisopropyléthylène obtenu bout à 95-96°,5 sous pression ordinaire.

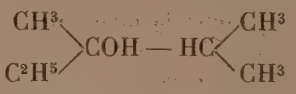
$D^{17} = 0{,}724$ $n_{17} = 1{,}4131$ R sp. { trouvée 0,3446 ; calculée 0,3465

LE TRIMÉTHYLÉTHYLÉTHYLÈNE

Ce carbure a été préparé par la déshydratation de l'alcool tertiaire méthyléthylisopropylcarbinol (Pavlov) [1]. Cet alcool a été préparé par Pavlov en faisant agir deux molécules de zinc-méthyle sur du CH^3COCl. Par action consécutive de zinc-méthyle et de zinc-éthyle sur le chlorure de butyrile, on obtient l'alcool bouillant à 135-138°.

Karchirsky (2) a préparé l'alcool, en faisant agir le zinc méthyle sur l'anhydride bromée de l'acide α bromo butyrique Eb 138-140° L'heptène correspondant à cet alcool distille entre 92-95°.

En se basant sur des analogies des points d'ébullition, l'auteur croit pouvoir donner à l'alcool préparé la formule



Préparation. — Pour arriver à avoir un corps seul avec le plus de chances, j'ai préparé l'alcool correspondant au carbure, de manière que le groupement alcoolique soit sur le carbone

---

(1) B. 9, 1.311.
(2) B. 11, 985.

portant les deux méthyles. Dans le cas de Kaschirsky, la déshydratation peut se faire de trois façon différentes; dans le cas de $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH-COH\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$ elle ne peut se faire que de deux façons, ce qui diminue beaucoup les chances d'isomérie. Comme la déshydratation a peu de chance de se faire sur un méthyle, le corps qu'on obtient est plus sûr de correspondre à la constitution désirée.

Alcool butylique 2. — Pour préparer cet alcool, je suis parti de l'alcool ordinaire, que j'ai transformé en bromure d'éthyle par la méthode de Fournier (1), en faisant passer dans l'alcool un courant d'acide bromhydrique. La réaction se passe en deux phases. Dans la première, il y a absorption d'acide bromhydrique et formation du bromure. Dans la deuxième phase, on élève la température de l'alcool vers 80° et le bromure d'éthyle distille. Le bromure est lavé à l'eau pour enlever l'acide bromhydrique entraîné, puis distillé. Eb 38°,4.

A partir du bromure d'éthyle séché, on fait le bromure d'éthyle magnésium, sur lequel on fait réagir l'aldéhyde éthylique, diluée dans de l'éther anhydre. La réaction est assez vive. Chaque goutte d'aldéhyde tombant dans le magnésium produit le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau. La réaction est la suivante :

$$C^2H^5\,Mg\,Br + CH^3CHO = CH^3 - CH\!<\!\begin{matrix} OMg\,Br \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

En décomposant par l'eau et extrayant à l'éther, on obtient l'alcool butylique 2. $CH^3-CHOH-C^2H^5$ Eb. 99° P sp. 0,839 a 0°. Rendement 40 %.

Bromure de butyle 2. — Pour préparer le bromure correspondant à cet alcool, Meyer et Muller (2) saturent à froid l'alcool

(1) Bl. 35, (3), 521.
(2) *J. f. pr. Ch.* (2), 46, 183.

avec de l'acide bromhydrique gazeux et chauffent après pendant quatre heures avec le même volume d'une solution aqueuse saturée d'acide bromhydrique. Benthey (1) prépare le bromure en chauffant l'alcool avec trois fois son volume d'acide bromhydrique fumant pendant une heure au réfrigérant à reflux, en faisant passer durant l'opération un courant d'acide bromhydrique dans le liquide.

J'ai préparé ce bromure en appliquant la méthode de Fournier, décrite pour la préparation du bromure d'éthyle. La réaction ne se passe pas en deux temps, comme pour ce dernier. On envoie le courant d'acide bromhydrique jusqu'au refus, en chauffant en dessous du point d'ébullition du mélange. La petite différence dans les points d'ébullition de l'alcool (99°) et du bromure (90-92°) rend difficile la séparation des petites quantités d'alcool restantes. On le fractionne avec une colonne puissante, après l'avoir laissé séjourner sur du chlorure de calcium fondu. Rendement 60 %.

Carbinol tertiaire. — Le bromure de butyle 2, séché, est transformé en magnésien $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!CMgBr$ en solution dans l'éther anhydre, 68 gr. de bromure de butyle secondaire, avec 15 gr. de magnésium dans 300 cmc. éther anhydre.

Dans le magnésien formé on fait tomber goutte à goutte, par un entonnoir à robinet, 38 gr. d'acétone dans 100 cmc éther.

$$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!CMgBr + CH^3COCH^3 = \begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>\!C-\overset{OMgBr}{\underset{CH^3}{C}}-CH^3$$

La réaction terminée, on décompose à la glace; on extrait le carbinol à l'éther, on chasse ce dernier, et on rectifie. L'alcool passe de 135-139°. Rendement 15 %.

Déshydratation de l'alcool tertiaire.— La méthode de déshy-

(1) *Chem. Soc.* 67 (1895), 265.

dratation est celle de Saytzev, que je décrirai pour le triéthylcarbinol. 30 grammes d'alcool sont chauffés dans un bain-marie avec 30 grammes d'acide oxalique anhydre pendant trois heures au réfrigérant à reflux. Le carbure distillé passe à 90-93° sous pression ordinaire. Rendement 50 %.

$D^{17} = 0{,}730$ $n_{17} = 1{,}4201$ R sp. { trouvée 0,3452 ; calculée 0,3465

MÉTHYLDIÉTHYLÉTHYLÈNE

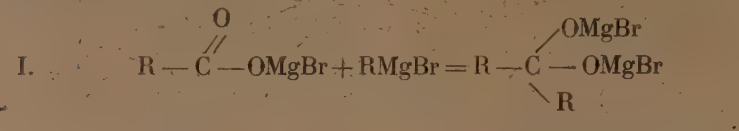
Historique. — Ce carbure a été trouvé par Machaptejan (1), entre autres produits dans l'oxydation du triéthylcarbinol, par le mélange chromique. Saytzev prépare ce carbure (2) en déshydratant le triéthylcarbinol, préparé d'après la méthode de Barataef et Saytzev (3), en faisant agir le iodure d'éthyle et de Zn sur la diéthylcétone. La déshydratation se fait d'après la méthode de Cahours (4).

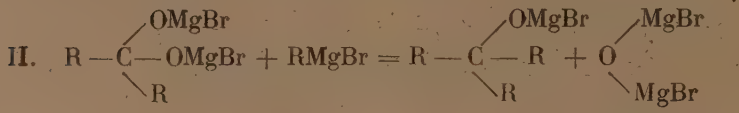
Préparation. — J'ai préparé ce carbure aussi par la déshydratation du triéthylcarbinol. Ce dernier, je l'ai obtenu par la méthode de synthèse des alcools tertiaires, de Grignard (5), méthode que j'ai légèrement modifiée.

Méthode Grignard. — Une molécule d'organo-magnésien, préparée à la manière habituelle, est saturée par un courant de gaz carbonique sec, de façon à obtenir RCO^2MgBr. On chasse le gaz carbonique non combiné en chauffant quelques instants au bain-marie. On refroidit et on introduit une nouvelle molécule de magnésien RMgBr. La réaction est modérée et l'intro-

(1) A. 162, 44.
(2) *J. pr. Ch.* 57 (1898), 38.
(3) *J. pr. Ch.* (2), 34, 466.
(4) *C. r.* 86, 991.
(5) Bl. 31 (1904), 751.

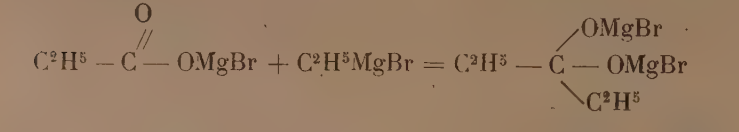
duction peut être faite d'un seul coup. Comme l'introduction du gaz carbonique sur RMgX n'est jamais complète, et qu'au lieu d'une molécule on n'a en général que 0,5-0,7 molécules. RCO^2MgBr, RMgX se trouve en excès et donne lieu aux deux phases suivantes :

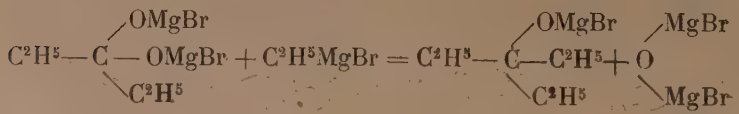




En décomposant par l'eau, on a l'alcool tertiaire, à côté d'une quantité insignifiante de cétone R — CO — R et d'une quantité d'acide RCOOH, ce qui prouve qu'une molécule de RMgBr en excès n'est pas suffisante. Avec 1 1/2 molécules, les rendements sont satisfaisants.

Modification de la méthode. — Au lieu de faire l'opération en deux phases, en prenant les deux magnésiens séparément, je prépare d'un seul coup toute la quantité de RMgBr nécessaire à la réaction, et j'introduis *une quantité limitée de* CO^2. Pour trois molécules RMgBr, j'introduis une molécule CO^2, qui donne une molécule RCO^2MgBr. Le magnésien de l'acide réagit sur le RMgBr, pour donner l'alcool tertiaire d'après la réaction





Mode opératoire. — L'appareil se compose d'un ballon fermé par un bouchon à trois tubulures. La première porte un entonnoir à brome pour verser le C^2H^5Br pour la préparation du magnésien. La deuxième est reliée par un caoutchouc à un

réfrigérant, de manière que le ballon puisse être agité, et la troisième porte un tube très large en bas, servant à l'introduction de gaz carbonique. Le tube ne doit pas plonger dans le liquide, pouvant s'obstruer par le dépôt formé.

327 grammes de bromure d'éthyle dans 40 centimètres cubes d'éther sont versés petit à petit sur 72 grammes de magnésium. Le magnésien formé, on fait passer un courant de gaz carbonique à travers l'appareil pour chasser l'air, puis on ferme par un tube de sûreté à mercure l'ouverture supérieure du réfrigérant. Le gaz carbonique est fourni par un système de flacons Deville. On agite le ballon et on lit les volumes de gaz carbonique absorbés. La fixation se fait au début assez vite, mais comme la réaction est exothermique, le ballon s'échauffe en vaporisant une quantité d'éther qui, peu à peu, remplit le ballon. L'agitation ne se fait plus alors dans une atmosphère de gaz carbonique, mais dans une atmosphère d'éther. L'absorption du gaz carbonique se ralentit et arrive à être nulle. Ainsi, dans une pareille expérience, il a fallu plus de dix heures pour fixer une molécule de gaz carbonique.

Si, pendant l'agitation, on refroidit le ballon par de la glace, on condense l'éther et, l'atmosphère se remplissant de nouveau de gaz carbonique, la vitesse augmente de nouveau. Par ce moyen, on a pu fixer une molécule de gaz carbonique dans une heure et demie.

On chasse le gaz carbonique restant dans l'appareil par un courant d'azote, on agite le ballon pendant plusieurs heures et on le laisse reposer pendant 48 heures, pour permettre la formation de l'alcool tertiaire.

Le magnésien de l'alcool tertiaire est décomposé à l'eau glacée, acidulé par de l'acide sulfurique pour dissoudre la magnésie formée. On sépare la couche aqueuse, on l'extrait à l'éther; on chasse l'éther, dessèche et rectifie. Le triéthylcarbinol passe à 141°-142° sous 760^{mm}, avec un rendement de 35-40%.

J'ai essayé de voir quelle est l'influence de divers facteurs sur la formation du triéthylcarbinol.

Temps. — J'ai essayé de voir si un contact plus long de l'excès de C^2H^5MgBr sur le $C^2H^5CO^2MgBr$ n'augmentait pas les rendements.

Le triéthylcarbinol, préparé dans les mêmes conditions que précédemment, a été laissé se former pendant dix jours au lieu de deux, et en agitant très souvent. Les rendements n'ont pas varié. La durée de contact, à partir d'environ quarante-huit heures, n'a plus d'influence sur le rendement. On peut diminuer ce temps en chauffant le ballon légèrement au bain-marie, au réfrigérant ascendant.

Température. — J'ai fait une expérience dans les conditions précédentes, mais en chauffant à 140° et en introduisant toujours une molécule de gaz carbonique pour trois molécules de magnésien. Les rendements ne varient pas beaucoup. Ils sont de 42 %.

Les résultats sont aussi les mêmes si on fait l'introduction du gaz carbonique à température ordinaire (une molécule de gaz carbonique pour trois molécules de magnésien) et si on chauffe après à 140° dans les mêmes conditions que plus haut. Le seul avantage est que la réaction est terminée en moins de deux heures.

Déshydratation du triéthylcarbinol. — Méthode Saytzev. — J'ai appliqué la méthode de Saytzev (1), qui consiste à chauffer l'alcool tertiaire avec de l'acide oxalique anhydre, en raison d'une molécule et demie d'acide oxalique pour une molécule d'alcool, au réfrigérant à reflux, au bain-marie, pendant trois à quatre heures. On distille, on sépare le carbure de l'eau, on le sèche et rectifie. Le rendement est de 60 % en carbure. Cette méthode a l'avantage de permettre la déshydratation en une seule fois de grandes quantités d'alcool.

Méthode Senderens. — Le triéthylcarbinol est déshydraté, en présence de sulfate d'alumine, vers 380-400°, d'après la méthode déjà décrite. Cette méthode permet la récupération de l'alcool

(1) *J. f. pr. Ch.*, 57, 39.

non déshydraté, mais est plus longue que la précédente, car la substance doit s'écouler goutte à goutte, autrement les rendements sont mauvais. Rendements 70 %.

Déshydratation par excès de magnésien. — Klages a observé (1) que par l'action de deux molécules de méthyliodure de magnésium sur une molécule d'acétophénone, pendant six heures à 100°, on obtient comme seul produit de la réaction le méthovinylbenzène. La deuxième molécule de méthyliodure de magnésium réagit ici comme déshydratant, car en chauffant le carbinol tertiaire pur avec CH^3MgI à 100°, on obtient le même carbure.

Me basant sur cette expérience, j'ai essayé de déshydrater le triéthylcarbinol par un excès de C^2H^5MgBr.

Au lieu d'introduire trois molécules de C^2H^5MgBr pour une molécule de gaz carbonique, j'ai introduit cinq molécules. J'ai obtenu 12 % de rendements en carbure et 30 % en carbinol, en comptant le rendement par rapport au gaz carbonique introduit.

On peut donc préparer ainsi le carbure éthylénique en une seule opération à partir du bromure d'éthyle et du gaz carbonique. Toutefois, la déshydratation par l'excès de magnésien se fait difficilement en série grasse. La méthode ne saurait être une méthode pratique de déshydratation, surtout vis-à-vis de la méthode de Senderens, si peu coûteuse.

Le carbure obtenu par l'une des méthodes précédentes est séché sur du chlorure de calcium, puis distillé sur du sodium.

Eb. 96-97° : $D^{17} = 0{,}725$ $n_{17} = 1{,}417$ R sp. { trouvée 0,3469 ; calculée 0,3465

Pour caractériser ce carbure, j'ai fait le nitrosochlorure, d'après la méthode de Ipatiew (2), qui a préparé ce corps, en introduisant 3 cmc. d'acide chlorhydrique concentré à un mélange de 5 cmc. de carbure et 4,5 cmc. de nitrite d'amyle et en refroi-

(1) B. 35, 2.640.
(2) *J. pr. Ch.*. 61 (1900), 117.

dissant. Les cristaux, essorés et lavés, sont recristallisés dans l'acétate d'éthyle. Prismes fondant à 55-56°.

LE PARAMÉTHYLCYCLOHEXÈNE

J'ai préparé ce carbure en déshydratant le paraméthycyclohexanol, d'après la méthode de Senderens (1) par le sulfate d'alumine. Tandis que l'orthométhylcyclohexanol donne par déshydratation un mélange de deux isomères possibles, avec la liaison éthylénique en 1,2 et 2,3 et que le méthaméthylcyclohexanol donne le mélange avec la double liaison en 2,3 et 3,4, le paraméthylcyclohexanol ne donne qu'un corps unique. Eb. 102-103°. Rendement 90%.

$n_{17} = 1,442$ $D^{17} = 0,806$ R. sp { trouvée 0,3283 ; calculée 0,3315

HEPTANES

Pour caractériser mes carbures, j'ai préparé quelques heptanes par hydrogénation catalytique, en présence de noir de platine. L'hydrogénation se fait avec une très grande vitesse et avec un rendement quantitatif.

Les heptanes obtenus ont été séchés sur du sodium et rectifiés.

Les constantes obtenus avec l'heptane normal, préparé à partir de l'heptène 3, sont très voisines de celles obtenues à partir de l'heptène 1.

Heptane normal :

$n_{17} = 1,390$ $D^{17}_{4} = 0,6863$ Rsp { calculée 0,3432 ; trouvée 0,3454

(1) *Annales de Ch.*, 25 (1912), 449.

Triéthylméthane :

$n_{17} = 1{,}3942$ $\quad D_4^{17} = 0{,}703$ $\quad$ Rsp $\left\{ \begin{array}{ll} \text{calculée} & 0{,}3432 \\ \text{trouvée} & 0{,}3379 \end{array} \right.$

Méthylcyclohexane :

$n_{17} = 1{,}4232$ $\quad D_4^{17} = 0{,}7706$ $\quad$ Rsp $\left\{ \begin{array}{ll} \text{calculée} & 0{,}3288 \\ \text{trouvée} & 0{,}3305 \end{array} \right.$

Diméthyl 2,4 *pentane* :

$n_{17} = 1{,}3830$ $\quad D_4^{17} = 0{,}6830$ $\quad$ Rsp $\left\{ \begin{array}{ll} \text{calculée} & 0.3432 \\ \text{trouvée} & 0{,}3415 \end{array} \right.$

Empêchement stérique des cétones

a) VITESSE DE FORMATION DES OXIMES

Ayant comme corps intermédiaires dans la préparation de mes carbures une aldéhyde, l'œnanthol et deux cétones, la dipropylcétone et la diisopropylcétone, j'ai étudié la vitesse de formation de leur oxime, pour voir comment elles se comportent au point de vue de l'empêchement stérique.

L'hydroxylamine ou son chlorhydrate réagissent sur les aldéhydes et les cétones, en donnant des oximes d'après l'équation

$$>CO + H^2NOH = H^2O + >C = NOH$$

La vitesse de la réaction varie pour différents isomères avec la configuration de la molécule.

Pétrenko Kritchenko (1) et Stevard (2) ont étudié la vitesse de formation d'oximes et surtout d'hydrazones pour les différentes cétones.

Ils ont montré que les aldéhydes réagissent plus facilement que les cétones grasses correspondantes et que la vitesse diminue sensiblement par ramification des chaînes.

---

(1) B. 34, 1.699, 1.702; Bl (3) 32, 247.
(2) Soc. 87, 410.

Voici quelques chiffres :

Solution 1/100 pendant une heure à la température du laboratoire

CORPS	% Oxime	% Phényl hydrazone
Acétone	82	70
Méthylpropylcétone	74,6	42
Dipropylcétone	31,4	—
Méthylhéxylcétone	67,6	39

L'influence de la ramification des chaînes est montrée par le tableau suivant :

CORPS	Oxime %	
	10 minutes	30 minutes
Acétone	45,1	50
Méthyléthylcétone	36,6	39,2
Méthylisopropylcétone	31,4	32,0
Méthylpseudobutylcétone	12,9	24,5

Les résultats que j'ai obtenus avec mes corps confirment les résultats obtenus par les auteurs. A côté de mes cétones, j'ai mesuré la vitesse de formation d'oximes pour quelques autres cétones caractéristiques, pour pouvoir classer les premières dans la série des cétones. J'ai étudié ainsi l'acétone, la cyclohexanone, l'acétophénone et la benzophénone.

MÉTHODE DE KRITCHENKO

Il se sert de solutions alcooliques de cétones de conc. 1/100 normales et d'une quantité connue de sulfate d'hydroxylamine

qu'il neutralise exactement par de la baryte pour mettre en liberté l'hydroxylamine. La température de la réaction est de 15-17°. Il mesure la quantité d'oxime formée à un instant donné en titrant acidimétriquement la quantité d'hydroxylamine restante en présence de méthylorange, l'oxime étant *neutre* vis-à-vis de cet indicateur.

MÉTHODE EMPLOYÉE

Pour suivre la formation des oximes, j'ai appliqué une méthode décrite par Brochet pour le dosage de l'aldéhyde formique (1). Le principe de la méthode est le suivant : le chlorhydrate d'hydroxylamine est neutre vis-à-vis du méthylorange. Si l'on ajoute donc à une aldéhyde du chlorhydrate d'hydroxylamine, elle donne l'oxime en mettant en liberté une quantité correspondant à la quantité d'oxime formée.

$$RCHO + HCl.NH^2OH = RCH{=}NOH + H^2O + HCl$$

Le méthylorange permet de titrer seulement l'acide libre et non celui qui est sous forme de chlorhydrate.

MODE OPÉRATOIRE

Je me suis servi de petits flacons de 150cmc, bouchés à l'émeri en opérant sur des concentrations d'environ 1/120 molécules de cétone de de $HCl.NH^2OH$, chacune étant dissoute dans de l'alcool aqueux à 50%. Etant donné la très grande vitesse de réaction de certains cétones et pour avoir une température assez constante, j'ai opéré dans de la glace fondante ; en refroidissant d'abord séparément la cétone et le chlorhydrate d'hydroxylamine à 0°, puis agitant après mélange, pour le rendre homogène et abandonnant pendant 5 minutes. J'ai introduit après dans le flacon de la glace, quelques gouttes de méthylorange et titré à la soude N/2. La durée de ces dernières opé-

(1) Bl (3), 13, 401.

rations est courte. En faisant deux essais comparatifs, on arrive pour le deuxième à verser d'un seul coup presque toute la quantité de soude et on verse les dernières gouttes en quelques secondes.

Par l'introduction de la glace dans la solution alcoolique, on abaisse beaucoup la température et aussi la vitesse de la réaction. Comme, d'autre part, le temps pendant lequel se fait le titrage est très court, l'erreur qu'on commet de ce fait est aussi très petite. Au point de vue du titrage, l'erreur qu'on peut commettre est celle des dosages volumétriques. D'autre part, comme l'indique Kritschenko (1), j'ai observé que des impuretés changent d'une façon sensible la vitesse de formation d'oximes. L'alcool employé a été simplement purifié par distillation fractionnée. Ces causes d'erreurs étant communes aux différents essais que j'ai fait, les valeurs comparatives restent sensiblement les mêmes et on peut donc tirer des conclusions au point de vue de l'empêchement stérique.

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES

Œnanthol. — 0 gr. 8715 dans 10 cmc alcool avec 0 gr. 528 HCl NH^2OH, dans 40 cmc alcool ont donné après 5 minutes.

NaOH 1/2 = 10,5 cmc. 10,4 cmc.

Oxime % 68,1.

Dipropylcétone. — 0 gr. 8712 dans 10 cmc alcool, 0 gr. 528 HCl NH^2OH dans 40 cmc alcool.

NaOH 1/2 1,6 cmc — 1,6 cmc.

Oxime % 10,7.

Diisopropylcétone. — 0 gr. 8728 dans 10 cmc alcool 0 gr. 528 HCl NH^2 OH dans 40 cmc alcool.

NaOH 1/2 0,10 cmc.

Oxime % 0,65.

---

(1) Bl (3), 38, 247.

Acétone. — 0 gr. 4440 dans 10 cmc alcool, 0 gr. 528 HCl NH^2OH dans 40 cmc alcool.

NaOH 1/2 6,55 cmc.

Oxime % 43,3.

Cyclohexanone. — 0 gr. 7485 dans 10 cmc alcool, 0 gr. 528 HCl NH^2OH dans 40 cmc alcool.

NaOH 1/2, 10,65 cmc.

Oxime % 70.

Acétophénone. — 0 gr. 9340 dans 10 cmc alcool, 0 gr. 528 HCl NH^2OH dans 40 cmc alcool.

NaOH 1/2 0,9 cmc.

Oxime % 6.

Benzophénone ne donne rien, même après une heure et à température ordinaire.

Les résultats de plus haut se résument dans le tableau suivant :

CÉTONES	OXIME % au bout de 5 minutes
Cyclohexanone	70
Œnanthol	68
Acétone	43,3
Dipropylcétone	10,7
Acétophénone	6
Diisopropylcétone	0,6
Benzophénone	0

ÉQUILIBRE

Pour me rendre compte si la réaction de la formation des oximes, à partir du HCl NH^2OH est totale, j'ai construit les courbes donnant les % d'oximés formés en fonction du temps.

J'ai opéré, comme dans les expériences précédentes, sur

des mélanges équimoléculaires de cétone et de HCl NH^2OH, en faisant des prélèvements à des temps déterminés et en titrant, comme plus haut, l'acide libre c'est-à-dire l'oxime formée.

Les expériences ont montré que la formation d'oxime est limitée, cette limite variant d'un cétone à l'autre.

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES

Dipropylcétone. — 4 gr. 1747 dans 50 cmc alcool, 2 gr. 545 HCl NH^2OH dans 60 cmc. Prélevé 10 cmc pour chaque essai. Chaque prélèvement correspond à 0 gr. 3795 cétone. NaOH 1/2 correspondant 6,6 cmc.

Temps	NaOH 1/2	Oxime %
—	—	—
5'	0,75	11,3
20'	2	30,3
1 heure	3,2	48,4
3 heures	4,2	63,6
7 heures	5	75,7
24 heures	5,5	81,8
48 heures	5,4	81,8
		réaction limitée

Diisopropylcétone. — 2 gr. 2715 dans 50 cmc alcool, + 1 gr. 325. HCl NH^2OH dans 30 cmc alcool. Chaque prélèvement de 10 cmc correspond à 0 gr. 239 cétone.

NaOH 1/2 théorique 5 cmc.

Temps	NaOH 1/2	Oxime %
—	—	—
5'	0,05	1
20'	0,45	9
1 heure	1	20
3 heures	1,2	24
7 heures	1,4	28
24 heures	2	40
48 heures	2,05	40
		réaction limitée

Œnanthol. — 4 gr. 3658 œnanthol + 2 gr. 673 NH^2OH HCl dans 100 cmc alcool. Prélèvements de 10 cmc correspondant à 0 gr. 4365 œnanthol.

NaOH 1/2 théorique nécessaire 7,6 cmc.

Temps	NaOH 1/2	Oxime %
—	—	—
5'	5,2	67,1
20'	5,3	69,7
1 heure	5,5	72,3
2 h. 1/2	5,9	77,6
7 h. 1/2	6,8	89,4
24 heures	6,8	89,4
48 heures	6,8	89,4

Réaction limitée

Les résultats de plus haut montrent bien que la réaction est limitée.

Pour me rendre compte si cette limite est influencée par l'acide chlorhydrique, mis en liberté par le chlorhydrate dans la formation des oximes, j'ai essayé, pour l'une de mes cétones, la diisopropylcétone, qui présente la limite de la réaction la plus basse, si on ne pouvait pas changer cette limite en opérant de façon différente.

J'ai appliqué la méthode de Kritschenko, que j'ai décrite plus haut. Au lieu d'employer le sulfate d'hydroxylamine, j'ai employé le chlorhydrate, que j'ai neutralisé par de la soude.

J'ai fait des prélèvements du mélange, cétone + hydroxylamine, en comptant le temps à partir de la neutralisation et j'ai titré l'hydroxylamine libre restante par de l'acide sulfurique 1/10, en présence d'héléantine.

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES

Diisopropylcétone, 4 gr. 6775. — 2 gr. 443 NH^2OH HCl neutralisés par 1 gr. 406 NaOH. Le tout amené à 150 cmc. Prélèvements de 10 cmc.

H^2SO^4 théorique 10 cmc.

Temps	H^2SO^4 1/10	Oxime %
—	—	—
0'	10	0
5'	10	0
20'	9,7	3
1 heure	9,10	9
3 h. 1/2	8,3	17
7 heures	7,0	25
24 heures	5,2	40
48 heures	5,2	48
5 jours	5,1	49

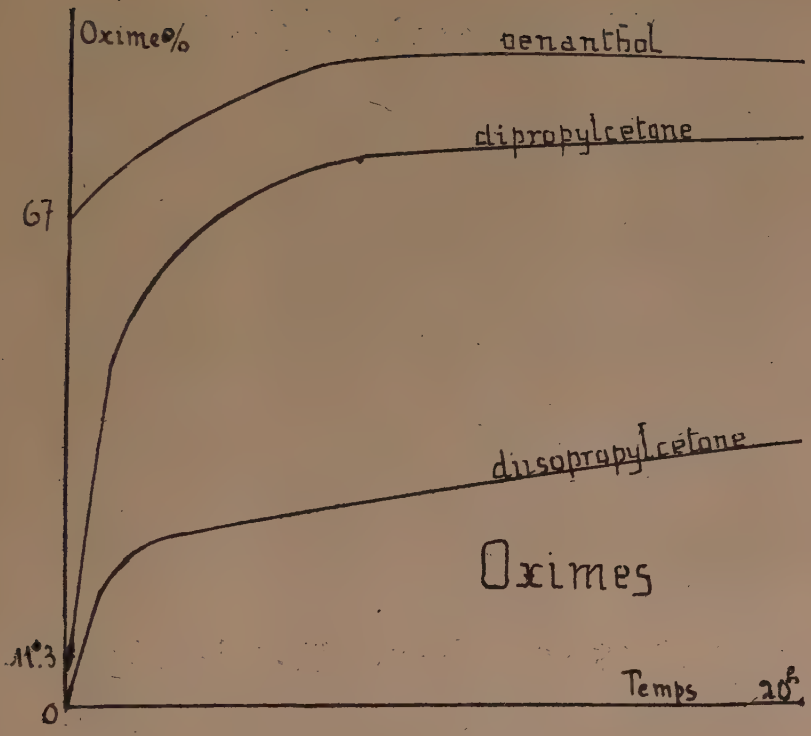
Les chiffres de plus haut montrent que la limite de formation d'oxime est plus élevée quand on emploie l'hydroxylamine libre, mais que la vitesse est plus petite dans ce dernier cas. Ceci semble prouver que l'acide chlorhydrique libéré par le chlorhydrate d'hydroxylamine influe sur l'équilibre, mais qu'au point de vue de la vitesse de la réaction, il joue le rôle de catalyseur.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les résultats obtenus dans la mesure de vitesse de formation d'oximes sont conformes à la théorie de l'empêchement stérique. Ce fait est surtout évident pour les deux cétones isomères, la dipropylcétone et la diisopropylcétone (10,7 et 0,65%). Cette différence ne peut pas être due qu'à l'empêchement stérique, vu l'identité de leur formule globale et de leur fonction.

Quant à l'œnanthol, sa grande facilité à réagir (68%) doit être attribuée au fait que le carbone aldéhydique ne porte qu'un seul radical, mais aussi à la nature chimique de ce groupement.

La cyclohexanone montre bien que, pour le même nombre de carbones, les cétones cycliques donnent beaucoup plus facilement l'oxime que les cétones grasses correspondantes.



Vitesse de formation des oximes

b) VITESSE D'HYDROGÉNATION DES CÉTONES

Des mesures sur la vitesse d'hydrogénation des cétones n'ont pas encore été faites. M. Vavon (1) a indiqué, dans la préparation des alcools a partir des cétones par le noir de platine, des vitesses globales d'absorption de l'hydrogène, mais ces nombres ne peuvent pas servir à comparer, d'une façon précise, les vitesses d'hydrogénation des différentes cétones entr'elles. En effet, des expériences de M. Vavon sur le mécanisme de la catalyse, il résulte que, dans sa marche normale, le phénomène de l'hydrogénation se passe en trois phases : 1° l'hydrogène se dissout et arrive au catalyseur; 2° le corps à hydrogéner se diffuse, atteint le platine et prend l'hydrogène; 3° le corps hydrogéné quitte la masse du platine et se diffuse dans le solvant.

La vitesse globale dépend donc de la vitesse de ces trois phases différentes, de sorte que deux corps peuvent avoir la même vitesse globale sans avoir la même affinité pour l'hydrogène. On ne peut donc pas comparer deux cétones en mesurant séparément leur vitesse globale.

Pour éviter ces inconvénients, j'ai hydrogéné chacune de mes cétones avec un même corps, un étalon, dont la vitesse d'hydrogénation était du même ordre de grandeur que celle de mes cétones. En fixant une quantité déterminée d'hydrogène, la moitié de la quantité théorique nécessaire aux deux corps (quantités équimoléculaires), et en dosant ensuite l'un des corps non hydrogéné, on a la quantité d'hydrogène fixée sur la cétone et sur le corps type. Si on considère que le partage de l'hydrogène se fait proportionnellement à l'affinité, c'est-

(1) *Thèse de Doctorat*, Paris, 1913.

à-dire à la facilité d'hydrogénation de chacun des corps du mélange, la quantité fixée par la cétone, exprimée en % donnera son affinité pour l'hydrogène, dans les conditions déterminées de l'expérience. En opérant dans les mêmes conditions avec une deuxième cétone, on obtient son affinité pour l'hydrogène aussi par rapport au corps type, ce qui permet de comparer les affinités des deux cétones entre elles.

J'ai comparé les deux cétones suivantes : dipropylcétone et diisopropylcétone.

Le choix d'un corps type de comparaison a été assez difficile, pour les raisons suivantes. Il n'existe pas de méthode commode et précise pour le dosage des cétones grasses, surtout quand elles présentent des difficultés stériques, comme la diisopropylcétone. La méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine de Brochet (décrite au chapitre des oximes), qui donne les rendements de 96-97% avec la dipropylcétone, ne donne plus que 60% pour la diisopropylcétone. La semicarbone de cette dernière donne 75-80%.

Il a donc fallu trouver un corps étalon, tel qu'il puisse être dosé et ayant une vitesse d'hydrogénation de l'ordre de mes cétones. Je me suis adressé au phénol, mais les quantités de cétones hydrogénées étaient très petites, c'est-à-dire que le phénol s'hydrogène trop vite par rapport à ces cétones. Comme la comparaison des deux chiffres très petits permet des erreurs assez grandes, j'ai choisi comme corps type l'o. crésol qui, d'après les prévisions de l'empêchement stérique, doit s'hydrogéner plus difficilement que le phénol. En vérité, les résultats obtenus avec l'o. crésol étaient satisfaisants, et c'est à ce dernier que je me suis arrêté.

DOSAGE DE L'O. CRÉSOL

J'ai appliqué au dosage de l'ortho crésol la méthode de Redmann Weith et Boock (1) pour le dosage du phénol, des

(1) *Chemical News*, 109-110, 176.

crésols et du thymol, modifié par M. Berton. La méthode de Redmann consiste à fixer de l'iode sur le phénol, en présence de CO^2NaH, l'excès de iode est titré après avoir ajouté du H^2SO^4, en retour par de l'hyposulfite. La quantité de phénol à titrer doit être telle que le précipité de triiodophénol rouge ne gêne pas le virage. La quantité de phénol maxima, pour un essai, ne doit pas dépasser cinq milligrammes. M. Berton a modifié la méthode en faisant le titrage direct, le virage étant donné par la coloration bleue d'une goutte de iode en excès, en présence de l'empois d'amidon.

MODE OPÉRATOIRE

On prélève 5 cmc d'une solution de phénol à 1 gr. par litre; on ajoute 50 cmc d'une solution normale de bicarbonate de soude et 1 cmc d'acide acétique. On chauffe vers 35-40° avec un bain réglé. On verse par petites portions une solution de iode, env. N/30 jusqu'à ce que la coloration de l'iode persiste. Au début, l'absorption de l'iode par le phénol est très rapide. Au bout d'une heure, le dosage est terminé. La coloration de l'iode persiste plusieurs heures ensuite.

La méthode s'applique sans aucune modification pour les crésols, seulement l'orthocrésol ne fixe que 4 iode au lieu de 6 iode pour le phénol.

Cette méthode de dosage marche bien en présence de l'alcool, acide acétique et cétones, c'est-à-dire en présence des corps qui accompagnent le crésol dans les liquides où on doit le doser.

HYDROGÉNATION DE L'ORTHOCRÉSOL SEUL

Pour connaître la quantité d'hydrogène fixée sur le crésol, j'ai étudié la courbe donnant les quantités de crésol disparue en fonction des quantités d'hydrogène absorbées.

J'ai hydrogéné 1 gr. 7687 o. crésol dans 100 cmc acide acétique, en faisant des prélèvements de 5 cmc après chaque 0,2 litres d'hydrogène fixé. Sur chacun de ces prélèvements, j'ai dosé la quantité de crésol restante, ou par différence la

quantité de crésol hydrogéné, en fonction de la quantité d'hydrogène absorbée.

La quantité d'hydrogène absorbée correspondant à l'hydrogénation complète est de 3,3 molécules pour une molécule de crésol. Le diagramme correspond à une droite.

Les erreurs maxima commises dans la détermination des points du diagramme peuvent être les suivantes: 1° Erreur de lecture du volume d'hydrogène. Maximum 1/2 division, c'est-à-dire 5 cmc correspondant à une erreur relative de 5/250= 2%; 2° Erreur due au prélèvement de 1-2 gouttes sur 5 cmc ou 2/100 au maximum; 3° Erreur due au dosage, 1% au maximum.

En construisant, pour chacun des points, la surface donnant l'erreur totale et en reliant ces surfaces, on obtient une bande où est comprise la courbe exacte d'hydrogénation du crésol. En prenant la moyenne des chiffres extrêmes, on obtient la courbe moyenne. Mes calculs seront fait d'après cette dernière courbe. Comme je compare toutes mes cétones par rapport à la même courbe, l'erreur que je peux commettre se répète pour chaque corps. Les valeurs relatives restent donc les mêmes.

Le tableau suivant donne les quantités d'hydrogène fixées en fonction de la quantité de crésol hydrogénée.

Crésol % hydrogéné	Hydrogène % fixé
0	0
15	14,8
28	29,6
43,8	44,4
56,2	59,2
72,5	74
100	100

HYDROGÉNATION DES MÉLANGES DE CÉTONES ET D'ORTHOCRÉSOL

J'ai fait des mélanges de 1/100 molécule de cétone et de 1/330 molécule d'orthocrésol dans de l'acide acétique correspondant à une quantité théorique de 0,5 litres d'hydrogène. La quantité à fixer est de 0,25 litres.

L'hydrogénation se fait en présence de noir de platine, d'après la méthode de M. Vavon (1). Après hydrogénation, on laisse déposer le platine, on décante le liquide, d'où on prélève un nombre de centimètres cubes qu'on dilue, de manière à avoir une concentration en crésol ne dépassant pas 0,05 gr. par essai.

Les résultats obtenus montrent qu'il y a une grande différence entre les quantités d'hydrogène fixées sur la dipropyl et la diisopropylcétone. Ces quantités varient peu avec le poids de platine, avec la quantité du platine et avec la nature du solvant. Des résultats analogues ont été obtenus par MM. Vavon et Husson (2), en hydrogénant des mélanges de pinène et des homologues de l'acide cinnamique.

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES

ESSAIS AVEC 2 GRAMMES PLATINE A

Dipropylcétone. — 1,16 gr. + 0 gr. 330 o. crésol dans 30 cmc acide acétique + 2 gr. platine A fixe $0^{l},25$ H en 5 minutes.

Iode correspondant 5 cmc (4 gr. 1225 iode par litre).

Iode employé 2,8 cmc.

Dipropylcétone hydrogénée, 56 %.

Diisopropylcétone. — 1 gr. 13 + 0 gr. 330 o. crésol dans 30 cmc acide acétique + 2 gr. platine A fixe $0^{l},25$ H en 5 minutes.

Iode employé 1,45 cmc.

Diisopropylcétone hydrogénée, 29 %.

---

(1) *Thèse de Doctorat*, p. 20-21.

(2) *C. r.*, 176, 989.

ESSAIS AVEC 1/2 GRAMME PLATINE A

Dipropylcétone. — 1 gr. 16 + 0 gr. 330 o. crésol dans 30 cmc acide acétique + 0 gr. platine A fixe $0^{l},25$ en 20 minutes.

Iode employé 2.85 cmc.

Dipropylcétone hydrogénée 57%.

Diisopropylcétone. — 1 gr. 13 + 0 gr. 330 o. crésol dans 30 cmc acide acétique + 0 cmc 5 platine A fixe $0^{l},25$ en 21 minutes.

Iode employé 1,4 cmc.

Diisopropylcétone hydrogénée 28%.

ESSAIS AVEC PLATINE FATIGUÉ

Pour avoir une idée de la différence d'activité des deux platine A et B, nous les avons comparé, en hydrogénant avec 2 gr. de chacun de ces deux platines, 35 gr. d'α pinène.

Le platine A fixe les premiers deux litres en 10 et 10 1/2 minutes.

Le platine B fixe les premiers deux litres en 18 minutes et 19 minutes, ce qui donne une activité différente pour les deux échantillons.

Avec ce dernier platine, on a les résultats suivants :

Dipropylcétone. — 1,16 gr. + 0 gr. 330 o. crésol dans 30 cmc acide acétique + 2 gr. platine B fixe $0^{l},25$ en 8 minutes.

Dipropylcétone hydrogénée 56%.

Diisopropylcétone. — 1 gr. 13 + 0 gr. 330 o. crésol dans 30 cmc acide acétique + 2 gr. platine B fixe = $0^{l},25$ en 13 minutes 1/2.

Iode employé 1,4 cmc.

Diisopropylcétone hydrogénée 28%.

NATURE DU SOLVANT

Essais dans l'alcool :

Dipropylcétone — 1 gr. 103 + 0 gr. 3473 o. crésol dans 30 cmc alcool + 2 gr. platine A fixe $0^{l},25$ en 22 minutes.

Iode employé 2,85 cmc.

Dipropylcétone hydrogénée, 54%.

Diisopropylcétone. — 1 gr. 128 + 0 gr. 3473 o. crésol dans 30 cmc alcool + 2 gr. platine A fixe 0l,25 en 23 minutes.

Iode employé 1,45 cmc.

Diisopropylcétone hydrogénée 27,5%.

Les résultats ci-dessus peuvent se résumer dans le tableau suivant :

Cétones	Dipropylcétone %	Diisopropylcétone %
2 gr. Pt A	56	29
1/2 Pt A	57	28
2 gr. Pt B	56	28
2 gr. Pt alcool	54	27,5

Les différents échantillons de platine ne donnant pas de variations appréciables dans l'hydrogénation des mélanges de dipropyl, diisopropylcétone et o. crésol, j'ai cherché si je n'obtiendrais pas de chiffres différents des premiers et surtout différents dans leurs rapports entre eux pour la dipropylcétone et la diisopropylcétone, en employant un platine fatigué par une quantité de poison connue, telle que l'hydrogénation soit encore possible, mais qu'elle le soit difficilement.

Pour connaître cette quantité de poison nécessaire, j'ai hydrogéné chacune des cétones séparément, avec la même quantité de platine et avec des quantités croissantes de poison.

L'étude systématique de l'empoisonnement par le platine a été faite par MM. Vavon et Husson (1).

Le poison employé était le sulfure de carbone. Ils ont montré que la quantité de poison nécessaire pour arrêter l'hydrogénation est variable avec le corps à hydrogéner. La courbe, donnant les temps mis à fixer un certain nombre de cmc en fonction de la quantité de poison, monte très rapidement.

Le platine qui arrive à ne plus pouvoir hydrogéner un corps est encore capable d'hydrogéner un corps plus facile à hydrogéner que lui.

---

(1) *C. r.*, 175, 277.

J'ai hydrogéné la dipropyl et la diisopropylcétone 1/100 molécule avec des quantités croissantes de sulfure de carbone, en fixant chaque fois 40 cmc d'hydrogène, et j'ai obtenu les résultats suivants :

Dipropylcétone		*Diisopropylcétone*	
mgr CS^2	Temps en minutes pour fixer $0^l,04H$	mgr. CS^2	Temps en minutes
—	—	—	—
0,1	3	0,1	3 1/2
0,2	4	0,2	5
0,3	7	0,3	9
0,4	10 1/2	0,4	33
0,5	23 1/2	0,5	s'arrête
0,6	s'arrête	0,6	—

J'ai essayé si on ne pouvait pas arrêter l'hydrogénation d'une cétone sans arrêter l'autre.

Pour cela, j'ai hydrogéné de la diisopropylcétone en introduisant successivement jusqu'à 0,5 mgr de sulfure de carbone, en arrêtant ainsi l'hydrogénation. J'ai alors introduit de la dipropylcétone; mais, après peu de temps, l'hydrogénation de cette dernière s'arrêta aussi, cela probablement à cause de l'affaiblissement dû à la fatigue du platine, qui se superposait à l'action due au poison. En ajoutant du cyclohexène, l'hydrogénation est répartie très vite. On ne peut pas mettre en évidence, de cette façon, un seuil d'hydrogénation entre ces deux cétones. L'essai précédent ne donnant pas de résultats, j'ai répété l'expérience avec la diisopropylcétone et une autre cétone beaucoup plus facile à hydrogéner, la cyclohexanone.

J'ai hydrogéné 25 gr. de diispropylcétone dans 30 cmc acide acétique + 2 gr. platine. Elle fixait les 40 cmc en 6 et 7 minutes, en l'empoisonnant avec 0,3 mgr sulfure de carbone, elle fixait les 40 cmc en 28 minutes. Avec 0,4 mgr en 40 minutes, avec 0,5 mgr en 70 minutes et avec 0,6 mgr la réaction s'est arrêtée.

J'ai introduit alors 2 gr. 50 de cyclohexanone. L'hydrogénation est répartie en fixant les 40 cmc en 1 minute 1/2.

Pour me rendre compte de la vitesse de chacune de ces cétones séparément, je les ai hydrogénées avec un même échantillon de platine, dans les mêmes conditions, mais sans poison. Les vitesse d'hydrogénation sont différentes, mais l'écart est infiniment plus petit que celui avec poison.

Diisopropylcétone. — 2,5 gr. dans 30 cmc acétique + 1,5 gr. platine.

Hydrogène	Temps en minutes
—	—
$0^{l},00$	6
$0^{l},04$	6 1/2
$0^{l},08$	7 1/2
$0^{l},12$	8

Cyclohexanone. — 2,2 gr. dans 30 cmc acide acétique + 1.5 platine. à

Hydrogène	Temps en secondes
—	—
$0^{l},00$	40
$0^{l},04$	40
$0^{l},08$	40
$0^{l},12$	40

On peut donc affaiblir le catalyseur, de façon à ce qu'il ne puisse plus hydrogéner la diisopropylcétone, mais puisse encore facilement hydrogéner la cyclohexanone.

Comparaison des deux cétones en présence de o. crésol. — J'ai hydrogéné 1/100 molécule de cétone avec 1/330 molécule o. crésol et 0 mgr 4 sulfure de carbone. La dipropylcétone a fixé la quantité de O. 125 en 104 minutes. La diisopropylcétone s'est arrêtée en route. De cette façon, on voit apparaître le seuil d'hydrogénation. Dans cette expérience, l'arrêt peut être dû au poison apporté par l'o. crésol et qui s'ajoute au

sulfure de carbone introduit. J'ai alors hydrogéné, avec 0,3 mgr seulement de sulfure de carbone. Les chiffres obtenus pour les deux cétones sont plus faibles que sans poison, mais le rapport, entre les deux chiffres, est sensiblement le même. En augmentant la quantité de sulfure de carbone à 0,35 mgr on trouve des chiffres encore plus petits pour la quantité de cétone hydrogénée, mais le rapport des deux cétones est toujours le même. Ceci semble indiquer que le poison a une action plus grande sur la cétone que sur le crésol.

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES

Dipropylcétone. — 1 gr. 10 + 0 gr. 325 o. crésol + 0 mgr. 3 sulfure de carbone, 1/2 gr. platine A dans 34 cmc acide acétique.

Iode théorique : 4,38 cmc.

Iode titré : 1,8 cmc.

Dipropylcétone hydrogénée : 43, 5 %.

Diisopropylcétone. — 1 gr. 14 + 0 gr. 325 o. crésol + 0 mgr. 3 sulfure de carbone + 1/2 gr. platine A dans 34 cmc acide acétique.

Iode titré : 0,7 cmc.

Diisopropylcétone hydrogénée : 15,9 %

Dipropylcétone. — 1 gr. 10 + 0 gr. 325 o. crésol + 0,35 mgr. sulfure de carbone + 1/2 gr. platine A dans 34 cmc acide acétique.

Iode théorique : 4,9.

Iode titré : 1,8.

Dipropylcétone hydrogénée : 3,8 %.

Diisopropylcétone. — 1 gr. 14 + 0 gr. 325 o. crésol + 0,35 mgr. sulfure de carbone + 1/2 gr. platine A dans 34 cmc acide acétique.

Iode titré : 0,6.

Diisopropylcétone hydrogénée : 13,3.

En comparant les résultats obtenus avec le platine A et ceux avec 0 mgr. 3 et 0 mgr. 35 sulfure de carbone, on voit que la fatigue du platine s'exerce sur les cétones plus que sur le crésol.

Cétone —	Platine A —	Platine A 0,3 mgr CS^2 —	Platine A 0,35 mgr CS^2 —
Dipropylcétone....	56	43,7	38
Diisopropylcétone..	28	15,9	13,7

ESSAIS DU PLATINE AU FER

M. Faillebin (1) a trouvé que le platine contenant 5 % de fer est beaucoup plus actif pour l'hydrogénation des aldéhydes et cétones aromatiques et grasses. J'ai essayé d'hydrogéner mes cétones avec un échantillon de ce dernier platine, toujours en présence de l'o. crésol, pour voir si la quantité de cétone hydrogénée dans le mélange cétone-crésol ne sera pas plus grande et si le rapport des quantités hydrogénées ne sera pas changé.

J'ai essayé, premièrement, l'échantillon de platine fer; 2 gr. de platine avec 34 gr. α pinène ont fixé le litre en 8 minutes, 8 minutes 1/2, 9 minutes 1/2, 10 minutes 3/4, donc un bon échantillon.

L'hydrogénation des mélanges cétone-crésol se fait assez difficilement soit dans l'alcool, acétat d'éthyle, ou même dans l'acide acétique. Les chiffres obtenus sont sensiblement les mêmes qu'avec ceux obtenus avec le platine fatigué.

CONCLUSIONS. — Des résultats ci-dessus, il résulte que l'hydrogénation des cétones suit les lois de l'empêchement stérique. Les résultats varient très peu avec la nature du solvant, avec la qualité et la quantité de platine. La vitesse d'hydrogénation de deux cétones dipropylcétone et diisopropylcétone étant voisines, il m'a été impossible d'établir un seuil d'hydrogénation entre ces deux corps. En revanche, j'ai pu obtenir ce seuil d'une façon très nette, entre la diisopropylcétone et une autre cétone très facile à hydrogéner: la cyclohexanone.

(1) *C. r.* 175, 1.077.

Etude de la double liaison

a) ADDITION DU BROME

J'ai étudié la vitesse de fixation du brome sur les heptènes isomères, pour voir si elle suit ou non les lois de l'empêchement stérique et si les résultats sont comparables avec ceux qu'on obtient dans l'hydrogénation des mêmes corps.

Différents auteurs se sont occupés de l'addition du brome sur les doubles liaisons (1), en mesurant la vitesse absolue avec laquelle le brome se fixe. Les résultats obtenus diffèrent beaucoup entre eux, quoique les méthodes employées aient presque toujours été les mêmes. Ceci est dû à la grande sensibilité de la réaction, qui varie de vitesse dans des proportions énormes pour de petits changements dans les conditions expérimentales.

La chaleur, la lumière, l'humidité, les différents solvants, l'iode et les impuretés du brome industriel, augmentent la vitesse d'addition.

La lumière augmente énormément la vitesse de la réaction. *La constante K est multipliée par 200 de l'obscurité à la lumière solaire.* Par exemple, pour l'acide crotonique à la lumière solaire, K varie entre 2,6, 10^{-6} et 4,9, 10^{-6} et à l'obscurité entre 1,7, 10^{-5} et 2,4, 10^{-5} (2).

Pour écarter d'aussi grosses causes d'erreur, il faut opérer à l'obscurité ou, autant que possible, à la même lumière, de préférence à la lumière d'une lampe d'intensité constante (3).

(1) Voir la bibliographie de l'introduction.
(2) Sudborough et John Thomas. — *Chem. Soc.*, 97 (1910), 715.
(3) C. F. van Duin. — *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas*, 41 (4), 411.

Les solvants ont surtout une influence sur la régularité de la réaction. La réaction est assez irrégulière dans le sulfure de carbone. Elle est plus rapide pour certaines réactions, dans le tétrachlorure de carbone que dans le chloroforme. Herz et Mylius emploient le chloroforme. Sudborough le tétrachlorure de carbone.

Des traces d'iode, introduites comme catalyseurs, dans le cas de l'acide cinnamique par exemple, augmentent de dix fois la constante de la vitesse (1).

Le bromure d'antimoine accélère aussi la vitesse d'addition (2). Pour l'humidité, la constante varie de la façon suivante, pour l'acide crotonique :

	K			
Tétrachlorure de carbone sec.	4,68	10^{-6}	6,16	10^{-6}
— — humide.	7,31	10^{-5}	13,7	10^{-5}

En prenant même les plus grandes précautions, on n'arrive pas à écarter complètement toutes ces causes d'erreur, ce qui explique les grandes différences trouvées par les auteurs entre eux.

A toutes ces causes d'erreur, il s'en ajoute une autre encore : l'erreur qu'on commet sur le temps. Quand la fixation du brome se fait rapidement, de l'ordre de quelques minutes ou surtout de quelques secondes, comme c'est le cas des carbures, l'erreur relative qu'on commet sur le temps est très grande.

MÉTHODES EMPLOYÉES PAR LES AUTEURS

Le travail le plus important est celui de Sudborough et Thomas (*loc. cit.*). Ils mélangent à l'obscurité des volumes égaux de deux solutions équimoléculaires de corps à étudier et de brome. Après un temps déterminé, ils ajoutent de l'iodure de potassium et titrent l'iode libéré à l'hyposulfite.

---

(1) Herz et Mylius, B. 39, 3816.
(2) Bruner et Fischler, *Z. f. Elektroch.*, 20, 84.

Le même procédé a été employé par Bauer (1); C. F. van Duin (*loc. cit.*) et Reich et ses élèves (2).

Herz et Mylius (*loc. cit.*) introduisent le corps éthylénique et le brome en solution dans le chloroforme, dans des tubes qu'ils ferment à la lampe et qu'ils mettent dans un thermostat à 25°. Après des temps déterminés, ils cassent les tubes, les agitent avec de l'iodure de potassium et titrent l'excès de iode à l'hyposulfite.

Enfin, S. Reich, Araus et Potock (3) mesurent la vitesse de fixation du brome en introduisant sous une cloche des cristallisoirs contenant les corps à bromer, et en mettant au milieu de la cloche un cristallisoir contenant du brome. On fait le vide sous la cloche et on recouvre celle-ci afin que la réaction se passe à l'obscurité. Les cristallisoirs sont pesés avant et après un temps déterminé. La différence donne la quantité de brome fixée sur chacun des corps.

Cette méthode ne peut pas être exacte parce que le phénomène qu'on mesure n'est pas l'affinité du brome pour les doubles liaisons, mais un phénomène plus complexe, qui est la résultante de l'affinité du corps pour le brome, de la vitesse de diffusion du brome à travers la couche de bromure formée et aussi de la surface de contact plus ou moins grande, due à la grosseur des particules de chacun des corps.

MÉTHODE EMPLOYÉE

Comme mes carbures fixent très rapidement le brome, en quelques secondes seulement, la comparaison des carbures, par leurs vitesses absolues, devient impossible.

Les erreurs qu'on commet sur le temps et sur les autres facteurs cités, sont plus grandes que les valeurs réelles et on ne peut donc pas en tirer de conclusions.

---

(1) Bauer, B. 40, 918.
(2) *Reich Helv. Chem. Acta*, 4 (1921), 242.
(3) *Helv. Chem. Acta*, 3 (1920), 793.

Pour écarter cet inconvénient, j'ai employé une méthode différente. Au lieu de mesurer des vitesses absolues, je mesure des vitesses relatives, en comparant chacun de mes carbures à un corps éthylénique type.

Pour plus de clarté, j'exposerai le procédé sur un exemple :

Soit à comparer deux carbures A et B. On les compare séparément à un corps étalon T. Une molécule de A est mélangée à une molécule de T et on ajoute une molécule de brome. Le brome se partage entre A et T. A fixant p. gr. de brome. On recommence la même expérience avec le mélange B + T. B fixe p' gr. de brome.

Les nombres p et p' peuvent servir à repérer la facilité de fixation du brome sur A et B.

Cette méthode a le grand avantage d'éliminer le temps, la vitesse n'étant plus mesurée par le temps, mais par le pour cent de partage.

MODE OPÉRATOIRE

On fait des mélanges équimoléculaires de chacun des carbures avec le corps type, qui, dans mon cas, est l'acide undécylénique. Le choix de cet acide a été fait parce que son affinité pour le brome est de même ordre de grandeur que celle de mes carbures, et parce qu'on peut le séparer des carbures en passant par le sel de soude soluble dans l'eau.

On opère dans des flacons bouchés à l'émeri d'environ 200 cmc. A 1/1000 molécule carbure et 1/1000 molécule acide dans 20 cmc CCl^4 ; l'on ajoute 1/1000 molécule brome dans CCl^4, qu'on fait couler lentement à l'aide d'une burette. La quantité de brome introduite représente la moitié de la quantité de brome théoriquement nécessaire pour saturer les deux corps. Le brome se partage entre le carbure et l'acide. On ajoute après quelques gouttes de phénolphtaléine et on neutralise l'acide undécylénique par de la soude, en mettant un petit excès de ce dernier. On dilue dans un peu d'eau pour mettre en solution le sel de soude formé et on passe le tout dans un décanteur à brome, à pointe effilée, pour arriver à séparer

exactement les deux couches. La séparation est favorisée par la coloration rouge de la solution aqueuse. On a ainsi deux solutions. Une solution aqueuse contenant l'acide undécylénique et son dérivé bromé et la solution de CCl^4 contenant le carbure et son dérivé bromé. On décolore la solution aqueuse par une goutte d'acide sulfurique diluée.

A chacune de ces deux solutions séparées, on ajoute un excès connu de brome pour saturer la double liaison libre. On ajoute de l'iodure de potassium et on titre en retour par de l'hyposulfite N/10. On obtient ainsi les quantités de corps éthyléniques libre de chaque solution, et par différence on calcule les quantités de brome fixées la première fois, sur le carbure et l'acide, donc la façon dont se fait le partage.

CAUSES D'ERREURS DE LA MÉTHODE

La première erreur peut être faite dans la préparation du mélange carbure-acide. Chacun des deux corps séparément, après avoir été pesé, a été titré par le brome au point de vue de la double liaison. Les différences trouvées entre les quantités pesées et titrées n'ont pas dépassé 2%.

Même dans le cas où cette différence serait plus petite, on fera le mélange en calculant d'après le résultat du titrage et non d'après les pesées initiales.

Dans ce cas, cette cause d'erreur se réduit à celle d'un prélèvement. En mélangeant 100 cmc. de chaque solution, l'erreur ne peut dépasser 0,2%.

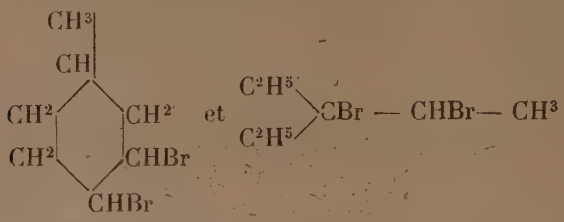
Une autre cause d'erreur commune aussi aux autres méthodes est la mesure de la quantité de brome introduite. Cette erreur ne dépasse pas 0,5%.

L'erreur principale est due à la séparation du carbure et de l'acide undécylénique. Pour me rendre compte de cette erreur, j'ai fait des mélanges d'acide et de carbure, que j'ai séparé par la méthode indiquée, sans introduire du brome au préalable, et j'ai titré, après séparation chaque solution. Les résultats sont satisfaisants, car la quantité d'acide restée dans le

tétrachlorure de carbone ne dépasse pas 1%. En mettant un petit excès de soude, qu'on neutralise après par de l'acide sulfurique, on arrive à séparer pratiquement tout l'acide.

ÉQUILIBRE. — Certains auteurs indiquent que la fixation du brome donne lieu à une réaction d'équilibre. Bauer (1) décrit l'équilibre $CCl^2 = CCl^2 + Br^2$ et l'équilibre Br et nitrile phénylcinnamique (2).

Pour me rendre compte si cet équilibre existe dans le cas de mes carbures, j'ai préparé le dibromure du paraméthylcyclohexène et le dibromure du méthyldiéthyléthylène.



que j'ai introduit dans du tétrachlorure de carbone en les abandonnant pendant un mois. En ajoutant, après ce temps, de l'iodure de potassium et de l'empois d'amidon, il n'y a pas eu de coloration. Donc la réaction ne présente pas d'équilibre, ou, du moins, celui-ci est tellement près du dibromure qu'on ne peut pas déceler du brome libre.

DOUBLES DÉCOMPOSITIONS

Enfin, j'ai essayé de voir s'il y avait réaction entre le dibromure du carbure et l'acide undécylénique libre et inversement entre le dibromure de l'acide et le carbure libre. Les expériences étaient faites dans les conditions habituelles, c'est-à-dire en solution dans le tétrachlorure de carbone et en quantités

(1) *J. pr. Ch.*, 72 (1903), 201.
(2) B., 40, 918.

équimoléculaires. Après trois semaines, j'ai séparé l'acide du premier mélange et j'ai titré 97 % d'acide par sa double liaison. En tenant compte des erreurs d'expériences, on peut conclure que la double décomposition est insignifiante. Le carbure libre et l'acide bromé donnent le même résultat. On peut donc conclure que, pour le temps court d'une expérience (1/4 d'heure environ), les erreurs dues à ces décompositions sont insignifiantes.

INFLUENCE DE LA LUMIÈRE OU DES IMPURETÉS SUR LES RÉSULTATS OBTENUS

J'ai essayé cette méthode pour me rendre compte de sa sensibilité vis-à-vis des erreurs des méthodes précédentes. Pour cela, j'ai étudié l'influence de la lumière, de l'humidité et de l'iode, les trois facteurs qui changent le plus la vitesse de fixation du brome.

INFLUENCE DE LA LUMIÈRE

J'ai fait deux séries d'expériences, en opérant à la lumière solaire et à l'obscurité. Les variations dans le partage du brome n'ont pas dépassé 3%.

	% *Brome fixé*			
	Lumière		Obscurité	
	carbure	acide	carbure	acide
Paraméthylcyclohexène.....	48	52	48,5	51,4
Diméthylisopropyléthylène...	54,9	45	54,0	45,9

INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ

En faisant deux séries d'expériences avec du tétrachlorure de carbone sec et humide les variations n'ont pas dépassé 3%.

	% *Brome fixé*			
	CCl^4 sec		CCl^4 humide	
	carbure	acide	carbure	acide
Paraméthylcyclohexène	48,5	51,5	57,8	52,2
Heptène 3	46,6	53,3	46,3	53,6

INFLUENCE DE L'IODE

De deux séries d'expériences, avec et sans traces de iode comme catalyseur la différence ne dépasse pas 1,5%.

	% *Brome fixé*			
	Sans iode		*avec des traces de iode*	
	carbure	acide	carbure	acide
Heptène 3	46,7	53,3	47,1	52,8
Méthyldiéthyléthylène	60,7	39,2	61,3	38,6

Ces résultats montrent bien que le partage du brome n'est pas influencé par les différents facteurs qui font varier la vitesse absolue de fixation. Ceci s'explique facilement, étant donné que les mêmes facteurs influent à peu près de la même façon sur les deux corps en présence. La différence entre les deux influences est très petite.

Si l'on considère encore le facteur temps, qui se trouve éliminé, on voit que cette méthode est à l'abri des erreurs des méthodes précédentes.

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES

Solution brome employé à 17 gr. 34 par litre
Solution d'hyposulfite à 24 gr. 36 par litre.
10 cmc brome, correspondant à 22 cmc 1 hyposulfite.

1° *Heptène 1.* — Prélèvement de 10 cmc.

10 cmc mélange correspondant à 8 cmc 2 brome. Dilué à 20 cmc. Introduit 4 cmc 1 brome. Après séparation, fixé à chaque solution 5 cmc brome.

Hyposulfite en retour :

Carbure 6,10 cmc correspondant à 2,76 cmc brome. Fixé 5 — 2,76 = 2,24 cmc.

Acide 6,95 cmc correspondant à 3,14 cmc brome. Fixé 5 — 3,14 = 1,86 cmc.

Fixé la première fois { carbure 4,10 — 2,22 = 1,86. / acide 4,10 — 1,86 = 2,22.

carbure % : 45,8.
acide % : 54,1.

2° *Heptène 3.* — Prélèvement de 10 cmc.

10 cmc mélange correspondant à 8,2 cmc brome. Dilué à 20 cmc. Introduit 4,1 cmc brome. Après séparation fixé à chaque solution 5 cmc brome.

Hyposulfite { carbure 6,2 correspondant à 2,8 cmc brome. Fixé 5-2,80 = 2,20 cmc brome. / acide 6,8 correspondant à 3,07 cmc brome. Fixé 5-2,07 = 1,93 cmc brome.

Fixé pour la première fois { carbure 4,10 — 2,20 = 1,90. / acide 4.10 — 1,93 = 2.23.

carbure % : 46,3.
acide % : 53,6.

3° *Paraméthylcyclohexène.* — Prélèvement de 10 cmc.

10 cmc correspondant à 8,1 cmc brome. Dilué à 20 cmc. Introduit 4,05 cmc brome. Après séparation, fixé à chaque solution 5 cmc brome.

Hyposulfite { carbure 6,45 correspondant à 2,91 cmc brome. Fixé 2,09 cmc brome. / acide 6,80 cmc correspondant à 3,07 cmc brome. Fixé 1,93 brome.

Fixé la première fois { carbure 4,05 — 2,09 = 1,96. / acide 4,05 — 1,93 = 2,11.

carbure % : 48,3.
acide % : 51,6.

4° *Diméthylisopropyléthylène* :

10 cmc mélange correspondant à 8,2 cmc brome. Dilué

à 20 cmc. Introduit 4,1 cmc brome. Après séparation, 5 cmc brome à chaque solution.

Hyposulfite { carbure 6,6 correspondant à 3,15 cmc brome. Fixé 1,85 cmc brome. / acide 5,8 correspondant à 2,75 cmc brome. Fixé 2,25 cmc brome.

Fixé la première fois { carbure 4,1 — 1,85 = 2,25 cmc brome. / acide 4,1 — 2,25 = 1,85 cmc brome.

carbure % : 55.
acide % : 45.

5° *Méthyldiéthyléthylène* :

10 cmc mélange correspondant à 8,2 cmc brome. Dilué à 20 cmc. Introduit 4,1 cmc brome. Après séparation 5 cmc brome à chaque solution.

Hyposulfite { carbure 7,20 correspondant à 3,40 cmc brome. Fixé 1,60 cmc brome. / acide 5,20 correspondant à 2,49 cmc brome. Fixé 2,50 cmc brome.

Fixé la première fois { carbure 4,10 — 1,60 = 2,50 cmc brome. / acide 4,10 — 2,50 = 1,60 cmc brome.

carbure % : 61,1.
acide % : 39.

6° *Triméthyléthyléthylène* :

10 cmc mélange correspondant à 8,2 cmc brome. Dilué à 20 cmc. Ajouté 4,1 cmc brome. Après séparation ajouté 6 cmc brome à chaque solution.

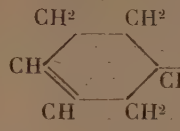
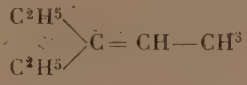
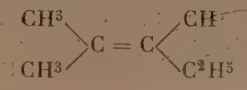
Hyposulfite { carbure 10,8 cmc crorespondant à 4,9 cmc brome. Fixé 1,1 cmc. / acide 6,6 cmc correspondant à 2,89 cmc brome. Fixé 3,02 cmc brome.

Fixé la première fois { carbure 4,1 — 1,1 = 3 cmc brome. / acide 4,1 — 3,02 = 1,08 cmc brome.

carbure % : 69,1.
acide % : 30,9.

Les résultats de plus haut permettent de dresser le tableau

suivant, donnant la comparaison de l'affinité de ces carbures pour le brome.

Carbure	Formule	% du brome fixé
Heptène 1	$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CH = CH^2$	45.8
Heptène 3	$CH^3 - CH^2 - CH^2 - CH = CH - CH^2 - CH^3$	46,3
P. méthylcyclohexène		48,3
Diméthyl 2,4 pentène 2.....		55,0
Ethyle 3 pentène 2.		61,1
Diméthyl 2,3 pentène 2.....		69,1

CONCLUSIONS. — Les résultats obtenus avec la méthode de partage du brome ont l'avantage d'être à l'abri des erreurs qu'on commet dans les mesures absolues, et, par cela, d'être le plus près possible de la vérité.

Ces résultats sont en concordance avec ceux qu'ont obtenus Sudborough et Reich. *Ils montrent que la fixation du brome ne suit pas les lois de l'empêchement stérique.* Plus le nombre de radicaux liés à la double liaison augmente, plus la facilité de fixation du brome augmente.

Sans pouvoir expliquer la cause de cette facilité d'addition due aux radicaux, on ne peut tirer dès maintenant qu'une seule conclusion des expériences qui précèdent.

L'addition du brome ne suit pas les lois de l'empêchement stérique.

LOIS DE PARTAGE DU BROME

On peut supposer que les deux corps, mis en présence fixent à chaque instant le brome, proportionnellement à leur concentration propre, à la concentration du brome et à un certain facteur dépendant de la nature du corps.

Pour me rendre compte si ce facteur est constant ou s'il est variable et, dans ce cas, comment il varie, j'ai étudié la fixation du brome sur les mélanges de méthyldiéthyléthylène et d'acide undécylénique.

A) En mettant des quantités équimoléculaires de carbure et d'acide et en faisant varier les quantités de brome introduites.

Si on appelle x la concentration de l'acide undécylénique au temps t, et y la concentration du carbure au même temps, on a, pour la vitesse de réaction :

$$-\frac{dx}{dt} = K_1 \, x \, C_{Br} \text{ et } -\frac{dy}{dt} = K_2 \, y \, C_{Br} \quad \text{ou}$$

$$-\frac{dx}{x} K_1 \, C_{Br} \, dt \quad \text{et} \quad -\frac{dy}{y} = K_2 \, C_{Br} \, dt$$

d'où, en divisant les deux équations membre à membre :

$$-\frac{\frac{dx}{x}}{\frac{dy}{y}} = \frac{K_1}{K_2} = K \quad \text{d'où} \quad \frac{dx}{x} = K\frac{dy}{y}$$

En intégrant on a $Lx = K\,Ly + C^{te}$.

En prenant $Lx_0 = K\,Ly_0 + C^{te}$ et comme $x_0 = y_0$ on a $C^{te} = Lx_0\,(I\text{-}K)$. *Si par convention, on prend la concentration initiale égale à* 1, $Lx_0\,(I\text{-}K)$ devient nul, ce qui annule la constante.

La formule devient donc $\frac{Lx}{Ly} = K$.

J'ai calculé cette constante pour des mélanges de 1/1000 molécule d'acide et 1/1000 molécule carbure dans 20 cmc de tétrachlorure de carbone et en fixant 0,5, 1 et 1,5 millièmes de molécules de brome.

0,5 molécules de brome.

10 cmc mélange correspondant à 8,4 cmc brome. Dilué à 20 cmc. Introduit 2,1 cmc brome. Après séparation, introduit 5 cmc brome à chaque solution.

Hyposulfite { carbure 4,45 cmc — 2,08 cmc brome. Fixé 2,91 brome.
acide 3,40 cmc — 1,61 cmc brome. Fixé 3,39 cmc brome.

Fixé la première fois { carbure 4,2 — 3,91 = 1,29 cmc brome.
acide 4,2 — 3,39 = 0,81 cmc brome.

carbure % : 60,9.
acide % : 39,1.

$$K = \frac{L\ 0{,}609}{L\ 0{,}391} = \frac{21538}{40782} = 0{,}528$$

1 molécule de brome :

10 cmc mélange correspondant à 8,4 cmc brome. Dilué à 20 cmc. Introduit 4,2 cmc brome. Après séparation 5 cmc à chaque solution.

Hyposulfite { carbure 7,4 cmc correspondant à 3,35 cmc brome. Fixé 1,65 cmc brome.
acide 5,35 cmc correspondant à 2,30 cmc brome. Fixé 2,70 cmc brome.

Fixé la première fois { carbure 4,2 — 1,65 = 2,55 cmc brome.
acide 44,2 — 2,70 = 1,65 cmc brome.

carbure % 60,7.
acide % 39,3.

$$K = \frac{L\ 0{,}607}{L\ 0{,}393} = \frac{21681}{40561} = 0{,}534$$

1,5 molécules brome :

10 cmc mélange correspondant à 9,4 cmc brome. Dilué à 20 cmc. Introduit 6,3 cmc brome. Après séparation, introduit 3 cmc brome à chaque solution.

Hyposulfite { carbure 5,55 correspondant à 2,57 cmc. brome. Fixé 0,43 cmc brome. acide 2,9 cmc correspondant à 1,33 cmc brome. Fixé 1,67 cmc brome.

Fixé la première fois { carbure 4,2 — 0,43 = 3,77. acide 4,2 — 1,67 = 2,53.

carbure % : 59,8.
acide % : 40,2.

$$K = \frac{L\ 0{,}598}{L\ 0{,}402} = \frac{22330}{39577} = 0{,}564.$$

B) En faisant des mélanges de carbure et d'acide dans les proportions suivantes : 2 molécules acide et une molécule carbure, 1 molécule acide et 1 molécule carbure, 1 molécule acide et 2 molécules carbure et 1 molécule acide et 3 molécules carbure, et en introduisant à chaque expérience la moitié de la quantité théorique de brome nécessaire.

Si on appelle x et y les concentrations en acide et en carbure, on a comme plus haut :

$$-\frac{dx}{dt} = K_1 x\, C_{Br} \text{ et } -\frac{dy}{dt} = K_2 y\, C_{Br}, \text{ d'où on arrive}$$

$$\text{à } \frac{dx}{x} = K\frac{dy}{y} \text{ ou } Lx = K\,Ly + C^{te}.$$

Pour éliminer la constante, on prend les deux équations : $Lx = K\,Ly + C^{te}$ et $Lx_o = KLy_o + C^{te}$, dans laquelle x_o et y_o sont les concentrations initiales en acide et en carbure. En retranchant membre à membre la première de la deuxième équation, on a

$$\frac{L\frac{x}{x_o}}{L\frac{y}{y_o}} = K \quad \text{ou} \quad \frac{\log\frac{x}{x_o}}{\log\frac{y}{y_o}} = K.$$

En faisant $x_o = y_o = 1$, on retrouve l'expérience précédente :

$$\frac{Lx}{Ly} = K.$$

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES

2 molécules acide et 1 molécule carbure :

10 cmc mélange correspond à 12,6 cmc brome. Introduit 6,3 cmc brome. Après séparation, 6 cmc brome à chaque solution.

Hyposulfite { carbure 9,45 cmc correspondant à 4,49 cmc brome. Fixé 1,51 cmc brome. / acide 2,55 cmc correspondant à 1,21 cmc brome. Fixé 4,79 cmc brome.

La première fois fixé { carbure 4,2 — 1,51 = 2,69 cmc brome. / acide 8,4 — 4,79 = 3,61.

Pour trois molécules de mélanges, on a 1,5 molécules de brome dont l'acide a fixé 0,86 molécule et le carbure 0,64 molécule.

$$K = \frac{\log \frac{1,14}{2}}{\log \frac{0,36}{1}} = \frac{\log 0,57}{\log 0,36} = \frac{24413}{44370} = 0,55.$$

1 molécule acide et 2 molécules carbure :

10 cmc mélange correspondant à 12,6 cmc brome. Dilué à 20 cmc. Introduit 6,3 cmc brome. Après séparation, 6 cmc à chaque solution.

Hyposulfite { acide 7,15 correspondant à 3,4 cmc brome. Fixé 2,6 cmc brome. / carbure 4,85 correspondant à 2,3 cmc brome. Fixé 3,7 cmc brome.

Fixé la première fois { acide 4,2 — 2,6 = 1,6 cmc brome. / carbure 8,4 — 3,7 = 4,7 cmc brome.

Pour 1,5 molécule brome, le carbure à fixé 1,12 molécule et l'acide 0,38 molécule.

$$K = \frac{L \frac{0,62}{1}}{L \frac{0,88}{2}} = \frac{\log 0,62}{\log 0,44} = \frac{20761}{35655} = 0,58.$$

1 molécule acide et 3 molécules carbure :

10 cmc mélange correspondant à 16,8 brome. Dilué à 20 cmc. Introduit 8,4 cmc brome. Après séparation, 8 cmc brome à chaque solution.

Hyposulfite { acide 12,1 correspondant à 5,77 cmc brome. Fixé 2,23 cmc brome. carbure 3,8 correspondant à 1,83 cmc brome. Fixé 6,17 cmc brome.

Fixé la première fois { acide 4,2 — 2,23 = 1,97. carbure 12,6 — 6,17 = 6,43.

Pour 2 molécules brome, 1,65 molécule fixé sur carbure et 0,35 sur acide.

$$K = \frac{L\frac{0,65}{1}}{L\frac{1,35}{3}} = \frac{\log 0,65}{\log 0,45} = \frac{18709}{34679} = 0,54.$$

En résumé, le brome se partage entre les deux corps mis en présence proportionnellement à leurs concentrations et à un facteur constant pour chaque corps, sa constante d'affinité pour le brome. Du tableau donné plus haut, nous pouvons tirer les constantes d'affinité des sept carbures pour le brome, rapportées à celle de l'acide undécylénique prise comme unité.

En calculant pour les différents carbures, on obtient les valeurs suivantes de cette constante d'affinité.

Carbure	% de brome	valeurs de K
Heptène I	45,8	1,28
Heptène 3	46,3	1,24
Paraméthylcyclohexène	48,3	1,10
Diméthyle 2,4 pentène 2	55,0	0,749
Ethyle 3 pentène 2	61,1	0,522
Diméthyle 2,3 pentène 2	69,1	0,315

b) ADDITION DE L'HYDROGÈNE

J'ai hydrogéné mes six heptènes isomères, pour voir comment ils se comportent dans la fixation de l'hydrogène sur les doubles liaisons et s'ils suivent ou non les lois de l'empêchement stérique.

La comparaison de la vitesse d'hydrogénation des doubles liaisons n'a été faite, jusqu'à maintenant, que sur un très petit nombre de corps. M. Détrie (1) a étudié les vitesses d'hydrogénation de quelques dérivés éthyléniques du camphre. En hydrogénant deux corps de pouvoir rotatoire de sens contraire, les variations de rotation en fonction des quantités d'hydrogène introduites permettent de savoir les quantités hydrogénées de chaque corps.

MM. Vavon et Husson (2) ont mesuré la vitesse d'hydrogénation de quelques acides dérivés de l'acide cinnamique. Pour les étudier, ils ont comparé chacun de ces acides à un même corps type, l'α pinène. Ils ont hydrogéné des mélanges de chaque acide et d'α pinène, en quantités équimoléculaires, en suivant l'hydrogénation au polarimètre. Comme les variations de rotation sont proportionnelles aux quantités d'hydrogène fixés sur le pinène, par une simple mesure de rotation on a la quantité de pinène hydrogénée et donc, par différence, celle de l'acide. Cette méthode a l'avantage d'être très rapide et de ne pas demander de longs dosages. Pour que la méthode soit applicable, il faut que les corps à hydrogéner aient une vitesse d'ydrogénation du même ordre que celle du pinène.

---

(1) *Thèse de Doctorat*, Nancy, 1922.
(2) *C. r.*, 176 (1923), 989.

Les résultats obtenus par les auteurs sont conformes à la théorie de l'empêchement stérique.

Méthodes employées. — Comme je l'ai déjà dit au chapitre de l'hydrogénation des cétones, la mesure de la vitesse absolue n'exprime pas toujours la vitesse réelle d'hydrogénation. D'autre part, cette vitesse étant très grande dans le cas de mes carbures, il est impossible de comparer par cette méthode les carbures entre eux. Je me suis adressé à d'autres méthodes, basées sur l'emploi d'un étalon, comme la méthode de MM. Vavon et Husson décrite plus haut.

Première méthode. — J'ai comparé les carbures à l'α pinène en suivant l'hydrogénation au polarimètre, en fixant une molécule d'hydrogène pour une molécule d'acide et une molécule de pinène.

Pour avoir à chaque instant la quantité exacte de pinène hydrogénée en fonction de la rotation, j'ai hydrogéné de l'α pinène seul dans les conditions exactes de mes expériences, en faisant des prélèvements et mesurant les rotations après des quantités déterminées d'hydrogène fixées.

Expérience. — 4 grammes pinène dans 45 cmc acétate d'éthyle + 1 gramme platine ont fixé 0l,70 d'hydrogène :

H fixé	α_{10}
0l,	6°,6
0,1	5°,56
0,3	4°,58
0,5	3°,60
0,7	2°,56

La variation de rotation est donc linéaire, en fonction du volume d'hydrogène fixé.

La diminution de rotation, pour une hydrogénation complète, est de 210 minutes. En faisant le quotient de la variation de rotation obtenue dans chaque expérience, par 210, on obtient

le % de pinène hydrogéné et, par différence, celui du carbure correspondant.

L'hydrogénation des carbures étant plus facile que celle du pinène, les quantités de pinène hydrogénées seront petites par rapport à celles des carbures.

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES

Heptène 1 :

2,83 gr. + 4 gr. pinène dans 45 cmc acétate d'éthyle avec 1 gr. platine. Hydrogène fixé 0l,70.

Après hydrogénation $\alpha_{10} = 5°,58$ minutes.

Variation de rotation $6°,4 - 5°,58 = 6$ minutes.

% de pinène hydrogéné $\frac{6}{210} = 2,8$.

carbure hydrogéné 97,2%.

Heptène 3 :

2,83 gr. + 4 gr. pinène dans 45 cmc acétate d'éthyle avec 1 gr. platine. H. fixé 0l,70.

Après hydrogénation $\alpha_{10} = 5°,56$ minutes.

Variation de rotation du pinène $6°,4 - 5°,56 = 8$ minutes.

% de pinène hydrogéné $\frac{8}{210} = 3,8\%$.

carbure hydrogéné 96,2%.

Paraméthylcyclohexène :

2,82 gr. + 4 gr. pinène dans 45 cmc acétate d'éthyle avec 1 gr. platine. H. fixé 0l,70.

Après hydrogénation $\alpha_{10} = 5°,44$.

Variation de rotation du pinène $6°,4 - 5°,54 = 20$ minutes.

% de pinène hydrogéné $\frac{20}{210} = 8,5\%$.

carbure hydrogéné 91,5%.

Méthyldiéthyléthylène :

2,83 gr. + 4 gr. pinène dans 45 cmc acétate d'éthyle avec 1 gr. platine. H. fixé 0l,70.

Après hydrogénation $\alpha_{10} = 5°,4$.

Variation de rotation de pinène 6°,4 — 5°,4 = 60 minutes.

% de pinène hydrogéné $\frac{60}{210}$ = 28,5%.

carbure hydrogéné 71,5%.

Diméthylisopropyléthylène :

2,83 gr. + 4 gr. pinène dans 45 cmc acétate d'éthyle avec 1 gr. platine. H. fixé 0l,70.

Après hydrogénation α_{10} = 5°,2.

Variation de rotation de pinène 6°,4 — 5°,2 = 62 minutes.

% de pinène hydrogéné $\frac{62}{210}$ = 29,5%.

carbure hydrogéné 70,5%.

Triméthyléthyléthylène :

2,83 gr. + 4 gr. pinène dans 45 cmc acétate d'éthyle avec 1 gr. platine. H. fixé 0l,70.

Après hydrogénation α_{10} = 4°,51.

Variation de rotation du pinène 6°,4 — 4°,51 = 73 minutes.

% de pinène hydrogéné $\frac{73}{210}$ = 34,7%.

carbure hydrogéné 65,3%.

Les résultats de plus haut donnent le tableau suivant :

CARBURE	% hydrogéné	
	pinène	carbure
Heptène 1	2,8	97,2
Heptène 3	3,8	96,2
Paraméthylcyclohexène	8,5	91,5
Méthyldiéthyléthylène	28,5	71,5
Diméthylisopropyléthylène	29,5	70,5
Triméthyléthyléthylène	34,7	65,3

Les résultats de plus haut sont conformes à la théorie de l'empêchement stérique. Je tirerai les conséquences générales à la fin du chapitre de l'hydrogénation.

DEUXIÈME MÉTHODE DE COMPARAISON

Pour me rendre compte si ce n'est pas le corps étalon qui influe sur le classement, j'ai fait une autre série de mesures en comparant les carbures à l'acide undécylénique. J'ai été conduit à choisir ce corps parce que, d'après les essais avec le brome, il s'est montré de même affinité pour ce dernier que les carbures. D'autre part, la comparaison de mes carbures étant faite par rapport au même étalon, tant pour l'hydrogénation que pour la fixation, du brome, les résultats obtenus seront tout à fait comparables entre eux. On écarte ainsi, si elle existe, l'influence due à la nature de l'étalon.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

On hydrogène des mélanges équimoléculaires de carbure et d'acide undécylénique. Pour une molécule de carbure et une molécule d'acide, on fixe une molécule d'hydrogène. On sépare ensuite le mélange d'acide hydrogéné et non hydrogéné du mélange de carbure hydrogéné et non hydrogéné, en passant par les sels de soude des acides, solubles dans l'eau. Après séparation, on titre par le brome la quantité de corps éthylénique libre dans chaque solution séparée et on a, par différence, les pour cent d'hydrogène fixé sur chacun des corps.

SOLVANTS

La difficulté de la méthode consistait à trouver un solvant convenable. Les solvants habituels, employés dans la fixation du brome, comme le sulfure de carbone, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, sont complètement exclus, ces corps étant des poisons violents pour le platine. Des solvants catalytiques ordinaires : l'acide acétique, l'éther et l'alcool ne pouvaient pas être employés à cause de leur action sur l'hyposulfite ou le brome, le titrage de corps éthyléniques restant ne pouvant pas être fait dans ces solvants. Le seul solvant dont je

pouvais me servir était l'acétate d'éthyle. J'ai purifié ce dernier soigneusement par des lavages à l'eau pour enlever l'alcool, en le desséchant sur du sulfate de sodium et en le rectifiant ensuite avec une colonne puissante. Même en prenant toutes ces précautions, je ne suis pas arrivé à avoir de l'acétate d'éthyle pur exempt d'alcool. Il fixait encore du brome et en quantité variable avec la durée de contact.

Ne pouvant employer aucun des solvants habituels, je me suis adressé à d'autres corps, peu communs comme solvants, au cyclohexane et au pinane. Ces corps étant satures ne fixent plus d'hydrogène ni de brome, au moins dans les conditions précises de mes expériences. Pour plus de sûreté, j'ai soumis à l'hydrogénation, avant l'emploi, le cyclohéxane Poulenc, pour être certain de sa complète saturation.

Quant au pinane, je l'ai obtenu par l'hydrogénation de l'essence de térébenthine, d'après la méthode employée par M. Vavon (1). On sait que ce corps a été préparé pour la première fois par M. Sabatier (2), par l'hydrogénation en présence de nickel à haute température. Ce corps brunit au contact de l'air. C'est qu'il contient encore du pinène non hydrogéné et peut-être d'autres corps formés à haute température. La méthode de M. Vavon permet d'obtenir le pinane très pur. Tous les pinènes donnent, par hydrogénation, le même pinane, avec un rendement quantitatif. C'est le corps ainsi préparé que j'ai employé comme solvant.

MODE OPÉRATOIRE

On fait des mélanges de 1/70 molécule de carbure et 1/70 molécule d'acide undécylénique dans 30 cmc de pinane et on hydrogène le mélange. Les quantités d'acide et de carbure ont été calculées d'après la double liaison titrée par le brome et, pour contrôle, par l'hydrogène fixé.

---

(1) *C. r.*, 149, 29 novembre 1909; 150, 2 mai 1910.
(2) *An. Ch.* (8), 139.

On fixe ensuite une quantité d'hydrogène correspondante à une molécule, pour une molécule de carbure et une molécule d'acide. Après hydrogénation, on décante et prélève 10 cmc qu'on amène à 100 cmc avec du chloroforme. De cette dernière solution, on prélève 10 cmc sur lesquels on fait le titrage des corps éthyléniques restants. On neutralise par de la soude, en présence de phénolphtaléine, pour former le sel de soude de l'acide undécylénique. Ce dernier est passé en solution aqueuse, tandis que le carbure est resté dans le chloroforme. Les deux couches sont séparées par décantation. On acidule la solution aqueuse pour neutraliser la soude en excès et mettre en liberté l'acide undécylénique. Des expériences m'ont montré que le dosage par le brome se fait moins bien sur le sel de soude de l'acide que sur l'acide libre. A chacune des solutions séparées, on ajoute une quantité connue de brome et on titre l'excès en retour par de l'hyposulfite.

CAUSES D'ERREURS DE LA MÉTHODE

La première erreur qu'on peut commettre est due au solvant. Pour vérifier si le solvant n'est pas attaqué par le brome, j'ai fait une série d'essais en introduisant une quantité déterminée de brome à 10 cmc pinane, en laissant en contact de temps variables et en titrant ensuite à l'hyposulfite le brome restant. Pour des temps très longs, l'erreur est appréciable, c'est-à-dire que la quantité de brome fixée par le pinane (par substitution) n'est pas négligeable. Pour un quart d'heure de contact, l'erreur dans le dosage ne dépasse pas 1 %. Pour cinq minutes, le temps normal d'un essai, elle n'est que de 0,2 à 0,5 %.

Une deuxième cause d'erreur est due au calcul de la quantité d'hydrogène nécessaire et à la lecture de la quantité d'hydrogène fixée. La première de ces erreurs provient du fait qu'on ne tient pas compte d'une petite quantité d'oxygène se trouvant dans l'hydrogène électrolytique et qui diminue ainsi le volume d'hydrogène correspondant à la molécule. A cause de cela il est préférable, avant de faire une série d'hydrogénations,

d'hydrogéner jusqu'au bout un corps dont on a titré la double liaison par le brome et on calcule d'après ce résultat le volume correspondant à la molécule. En opérant de cette manière on réduit ces dernières erreurs à moins de 1%.

Une autre cause d'erreurs cummulatives est due au grand nombre d'opérations à faire avec chaque solution. Préparation du mélange, décantation après hydrogénation, prélèvement, dilution et nouveau prélèvement. En comptant une goutte pour chaque prélèvement, on a une erreur totale de 2%. Ce chiffre représente un maximum d'erreur qui le plus souvent n'est pas atteint.

Dans la séparation de l'acide par le sel de soude, une petite quantité reste dans le chloroforme. En faisant une dernière extraction de la soude, on arrive à ne dépasser 2% comme erreur.

Quoique le total des erreurs paraisse assez grand, les essais faits dans les mêmes conditions m'ont donné une concordance suffisante. Les résultats obtenus sont donc comparables entre eux.

EXPÉRIENCES

J'ai fait une série de mesures en comparant chacun de mes carbures à l'acide undécylénique en solution dans le pinane.

Pour me rendre compte de l'influence des différents facteurs, j'ai fait une série d'essais avec des quantités de platine variables, une série d'essais avec un platine plus fatigué et enfin une série d'essais dans le cyclohexane comme solvant. Pour ce dernier, j'ai pris toutes les précautions que j'avais indiquées dans le cas du pinane.

Les résultats obtenus ne diffèrent pas beaucoup les uns des autres. *Le classement reste toujours le même.*

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES

Solution de brome dans du tétrachlorure de carbone : 17,50 gr. par litre.

ESSAIS DANS DU PINANE AVEC 1 GR. DE PLATINE A.

Heptène 1 :

1,340 gr. + 2,516 gr. acide undécylénique dans 30 cmc pinane. H. fixé 0l,33.

Prélevé 10 cmc, dilué à 100 cmc chloroforme, prélevé 10 cmc correspondant à 4,16 cmc brome.

cmc brome fixé { carbure 3,14. / acide 1,02.

carbure hydrogéné 24,5%.
acide hydrogéné 75,5%.

Heptène 3 :

1,340 gr. + 2,516 gr. acide undécylénique dans 30 cmc pinane. H. fixé 0l,33.

Prélevé 10 cmc, dilué à 100 cmc chloroforme, prélevé 10 cmc correspondant à 4,16 cmc brome.

cmc brome fixé { carbure 3,17. / acide 0,99.

carbure hydrogéné 23,8.
acide hydrogéné 71,2.

Paraméthylcyclohexène :

1,313 gr. + 2,516 gr. acide undécylénique dans 30 cmc pinane. H. fixé 0l,33.

Prélevé 10 cmc, dilué à 100 cmc chloroforme, prélevé 10 cmc correspondant à 4,16 cmc brome.

cmc brome fixé { carbure 3,21. / acide 0,95.

carbure hydrogéné 23%.
acide hydrogéné 77%.

Méthyldiéthyléthylène :

1,340 gr. + 2,516 gr. acide undécylénique dans 30 cmc pinane. H. fixé 0l,33.

Prélevé 10 cmc, dilué à 100 cmc chloroforme, prélevé 10 cmc correspondant à 4,19 cmc brome.

cmc brome fixé { carbure 3,60. / acide 0,59.

carbure hydrogéné 14,4%.
acide hydrogéné 85,6%.

Diméthylisopropyléthylène :

1,430 gr. + 2,516 gr. acide undécylénique dans 30 cmc pinane. H. fixé 0l,33.

Prélevé 10 cmc, dilué à 100 cmc chloroforme, prélevé 10 cmc correspondant à 4,16 cmc brome.

cmc brome fixé { carbure 3,58. / acide 0,58.

carbure hydrogéné 13,9%.
acide hydrogéné 86,1%.

Triméthyléthyléthylène :

1,340 gr. +2,516 gr. acide undécylénique dans 30 cmc pinane. H. fixé 0l,33.

Prélevé 10 cmc, dilué à 100 cmc chloroforme, prélevé 10 cmc correspondant à 4,10 cmc brome.

cmc brome fixé { carbure 3,68. / acide 0,42.

carbure hydrogéné 10,4%.
acide hydrogéné 89,6%.

ESSAIS DANS DU PINANE AVEC 0,3 GR. PLATINE

Tous les essais ont été faits avec les mêmes quantités de substances que plus haut, en introduisant toujours 0l,33 d'hydrogène. Seulement, la quantité de platine est de 0,3 gr.

Heptène 1 :

cmc brome fixé { carbure 3,20. / acide 1,00.

carbure hydrogéné 23,7%.
acide hydrogéné 76,3%.

Heptène 3 :

cmc brome fixé { carbure 3,19. / acide 0,98.

carbure hydrogéné 23,5%.
acide hydrogéné 76,5%.

Paraméthylcyclohexène:

cmc brome fixé { carbure 3,19. / acide 0,92.

carbure hydrogéné 22,5%.
acide hydrogéné 77,5%.

Méthyldiéthyléthylène:

cmc brome fixé { carbure 3,70. / acide 0,55.

carbure hydrogéné 12,9%.
acide hydrogéné 87,1%.

Diméthylisopropylétyhlène:

Brome fixé { carbure 3,70. / acide 0,50.

carbure hydrogéné 12,0%.
acide hydrogéné 88,0%.

Triméthyléthyléthylène:

cmc brome fixé { carbure 3,67. / acide 0,38.

carbure hydrogéné 9,4%.
acide hydrogéné 90,6%.

ESSAIS AVEC PLATINE FATIGUÉ

Mêmes quantités que précédemment, seulement le platine est moins actif que le précédent : 2 grammes du premier platine fixent le litre d'hydrogène en 10', 10' 1/2 12', tandis que 2 grammes du dernier fixent le litre d'hydrogène en 21', 23', 26', la comparaison étant faite dans l'essoreuse type, sur 34 grammes de pinène sans solvant.

Heptène 3:

cmc brome fixé { carbure 3,32. / acide 0,98.

carbure hydrogéné 22,8%.
acide hydrogéné 77,2%.

Méthyldiéthyléthylène:

cmc brome fixé { carbure 3,62. / acide 0,52.

carbure hydrogéné 12,6%.
acide hydrogéné 87,3%.

Triméthyléthyléthylène :

ccm brome fixé { carbure 3,90. / acide 0,35. [2]

carbure hydrogéné 8,3%.
acide hydrogéné 91,7%.

ESSAIS DANS LE CYCLOHEXANE

Heptène 3 :

1,226 gr. + 2,302 gr. acide undécylénique dans 30 cmc cyclohexane + 1 gr. platine. H. fixé 0[l],30.

Prélevé 10 cmc. Dilué à 100 cmc chloroforme. Prélevé 10 cmc correspondant à 3,85 cmc brome.

cmc brome fixé { carbure 3,00. / acide 0,85.

carbure hydrogéné 22,1.
acide hydrogéné 77,9.

Paraméthylcyclohexène :

1,204 gr. + 2,302 gr. acide undécylénique dans 30 cmc cyclohexane + 1 gr. platine. H. fixé 0[l],30.

Prélevé 10 cmc. Dilué à 100 cmc chloroforme. Prélevé 10 cmc correspondant à 3,80 cmc brome.

cmc brome fixé { carbure 3,00. / acide 0,80.

carbure hydrogéné 21,1%.
acide hydrogéné 78,9%.

Diméthylisopropyléthylène :

1,226 gr. + 2,302 gr. acide undécylénique dans 30 cmc cyclohexane + 1 gr. platine. H. fixé 0[l],30.

Prélevé 10 cmc. Dilué à 100 cmc chloroforme. Prélevé 10 cmc correspondant à 3,95 cmc brome.

cmc brome fixé { carbure 3,50. / acide 0,45.

carbure hydrogéné 11,4%.
acide hydrogéné 88,6%.

Triméthyléthyléthylène :

1,226 gr. + 2,302 gr. undécylénique dans 30 cmc cyclohexane + 1 gr. platine. H. fixé 0l,30.

Prélevé 10 cmc. Dilué à 100 cmc chloroforme. Prélevé 10 cmc correspondant à 3,85 cmc brome.

cmc brome fixé { carbure 3,55. / acide 0,30.

carburé hydrogéné 7,8%.
acide hydrogéné 92,2%.

Les résultats de plus haut se résument dans le tableau suivant :

Carburés	% hydrogénés			
	1 gr. PtA	0,3 gr. PtA	Pt fatigué	cyclohexane
Heptène 1	24.5	23.7	—	—
Heptène 3	23.8	23.5	22.8	22.1
Paraméthylcyclohexène	23	22.5	—	21.1
Méthyldiéthyléthylène	14.4	12.9	12.6	—
Diméthylisopropyléthylène	13.9	12	—	11.4
Triméthyléthyléthylène	10.4	9.4	8.3	7.8

ESSAIS AVEC DU PLATINE EMPOISONNÉ

Comme dans le cas de l'hydrogénation des cétones, j'ai essayé si je ne pouvais pas faire apparaître un seuil d'hydrogénation entre les deux carbures extrêmes : l'heptène 1 et le triméthyléthyléthylène. Pour cela, j'ai hydrogéné ce dernier avec 0,4 gr. platine en introduisant des quantités croissantes de poison, de sulfure de carbone. La vitesse d'hydrogénation diminuait et arrivait à être presque nulle pour 1,2 mgr. de sulfure de carbone. A ce moment, j'ai introduit de l'heptène 1. L'hydrogénation repartit un peu et s'arrêta. La fatigue du platine, suffisante à arrêter le premier carbure, était aussi suffi-

sante pour arrêter ce dernier. Je n'ai donc pu obtenir un platine incapable d'hydrogéner le dernier et capable d'hydrogéner le premier. La chose semble assez naturelle, étant donné les faibles différences de réactions de ces heptènes vis-à-vis du brome et de l'hydrogène.

CONCLUSIONS DE L'HYDROGÉNATION

Les résultats précédents montrent que l'hydrogénation des carbures suit les lois de l'empêchement stérique. Les résultats obtenus diffèrent plus ou moins avec la nature du corps étalon, avec la nature du solvant, de la quantité et de la qualité de platine ; *mais quelles que soient les conditions, le classement reste le même.*

Au point de vue de la facilité de la méthode, la comparaison au pinène est la plus avantageuse et aussi la moins exposée aux erreurs, celles-ci ne pouvant être dues qu'à l'approximation de lecture au polarimètre.

LOIS DE PARTAGE DE L'HYDROGÈNE

On peut supposer que les deux corps mis en présence fixent l'hydrogène proportionnellement à leur concentration propre et à un certain facteur dépendant de la nature des corps.

Pour me rendre compte si ce facteur est constant ou s'il est variable, et dans ce cas comment il varie, j'ai étudié l'hydrogénation d'un mélange d'un carbure, le méthyldiéthyléthylène et d'α pinène en quantités équimoléculaires.

En faisant des prélèvement pendant l'hydrogénation et en dosant, on a les quantités d'hydrogène fixé sur chacun des corps.

Si on appelle x la concentration de pinène, au temps t et y, la concentration en carbure au même temps et si on admet

que le partage d'hydrogène se fait proportionnellement à la concentration de chaque corps et à un coefficient, on a, comme je l'ai montré pour la fixation du brome :

$$\frac{Lx}{Ly} = K \quad \text{ou} \quad \frac{\log x}{\log y} = K$$

J'ai hydrogéné un mélange de 8 grammes pinène avec 5,80 grammes de méthyldiéthyléthylène, avec 2 grammes de platine, et j'ai fixé une quantité d'hydrogène de 2,85 litres, en faisant des prélèvements chaque 0,3 litres.

H. fixé.	α_{10}
0,5 litres.	6°,6'
0,5 —	5°,44
0,9 —	5°,30'
1,2 —	4°,52'
2,1 —	4°,6'
2,85 —	2°,26

Ces résultats permettent de calculer le tableau suivant des pour cent de pinène hydrogéné et de la constante de partage.

Vol. d'hydrogène..	0l,600	0l,900	1l,200	1l,500	2l,100
Rotation.....	5°44'	5°30'	5°12'	4°52'	4°6'
% pinène restant..	0,90	0,837	0,755	0,664	0,455
% carbone restant.	0,68	0,532	0,403	0,284	0,072
$\log x$	0,04576	0,07727	0,12205	0,17783	0,34199
$\log y$	0,16749	0,27327	0.39254	0,54363	0,37502
K.....	0,273	0,282	0,309	0,325	0,399

Ces résultats montrent que le partage de l'hydrogène ne se fait pas d'après la loi simple de plus haut.

Application de l'empêchement stérique à l'hydrogénation des pinènes

Dans le chapitre précédent, j'ai montré que l'hydrogénation des carbures suit les lois de l'empêchement stérique.

J'ai cru intéressant d'appliquer cette propriété à l'étude d'une série différente de carbures, à l'étude de l'essence de térébenthine.

D'après les travaux de M. Darmois (1), on sait que l'essence de térébenthine française est constituée dans la partie passant de 154°-165° d'un mélange de deux isomètres, le pinène α et le pinène β, dans la proportion de 62 et 38 pour cent.

D'après un travail récent de M. Dupont (2), la composition serait de 62% pinène et 26,5% pinène et le reste des produits de queue.

On donne, à ces deux isomères, les formules suivantes :

I II

en attribuant à l'α pinène la formule I et au β pinène la formule II.

(1) *Thèse de Doctorat*, Paris 1910, p. 37.

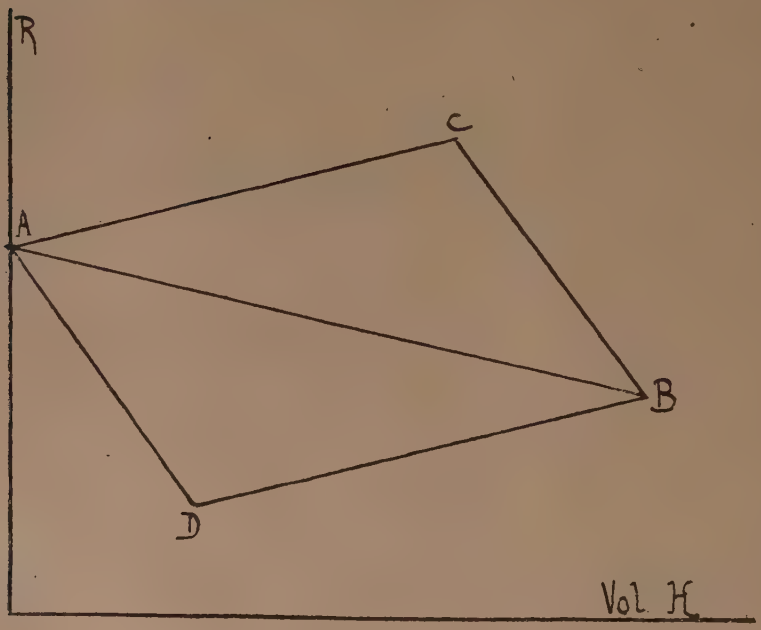
(2) *Chimie et Industrie*, sept. 1922, p. 553.

D'après leurs formules, on voit que la double liaison de I porte 3 radicaux, tandis que la double liaison de II n'en porte que deux. L'empêchement stérique prévoit qu'il y aura une plus grande facilité à hydrogéner le corps II que le corps I.

Comme le pouvoir rotatoire de l'α pinène et du β pinène sont très différents :

Pinène α	$[\alpha_{10}]_{589} = 44°,4$	$[\alpha_{10}]_{589} = 43°,8$	Darmois (1)
Pinène β	$[\alpha_{10}]_{589} = 22°,6$	$[\alpha_{10}]_{589} = 19°,8$	Pariselle (2)

et, comme par hydrogénation, on obtient le même hydrure de pinène (M. Vavon) [3], il est possible de suivre au polarimètre la marche de l'hydrogénation, en faisant des prélèvements.



(1) *Loc. cit.*, p. 64, 68.

(2) *Annales de Chimie*, 19 (9), 1923, p. 126.

(3) *C. r.*, 149, 2 nov. 1909 et 150, 2 mai 1910.

Considérons les trois cas simples suivants :

1° Le β pinène s'hydrogène seul ; puis l'α pinène seul (fig. 1, courbe A, C, B) ;

2° Le α pinène s'hydrogène d'abord seul, puis le β pinène seul (courbe A, D, B), ;

3° Les deux pinènes s'hydrogènent en même temps et avec la même vitesse (droite A, B). Dans le cas le plus général, celui où les deux carbures s'hydrogènent en même temps mais avec des vitesses différentes, on aura une courbe située dans le parallélogramme A, C, B, D, au-dessus de A, B si le β pinène s'hydrogène le plus vite, au-dessous dans le cas contraire.

Dans ce diagramme, A représente le pouvoir rotatoire initial, B le pouvoir rotatoire final, C le pouvoir rotatoire de l'α pinène, plus l'hydrure du β pinène, D le pouvoir rotatoire du β pinène, plus l'hydrure de l'α pinène.

Il faut remarquer que ce qui est vrai pour les pouvoirs rotatoires est aussi vrai pour les rotations, étant donné les faibles différences de densité des trois corps.

MODE OPÉRATOIRE

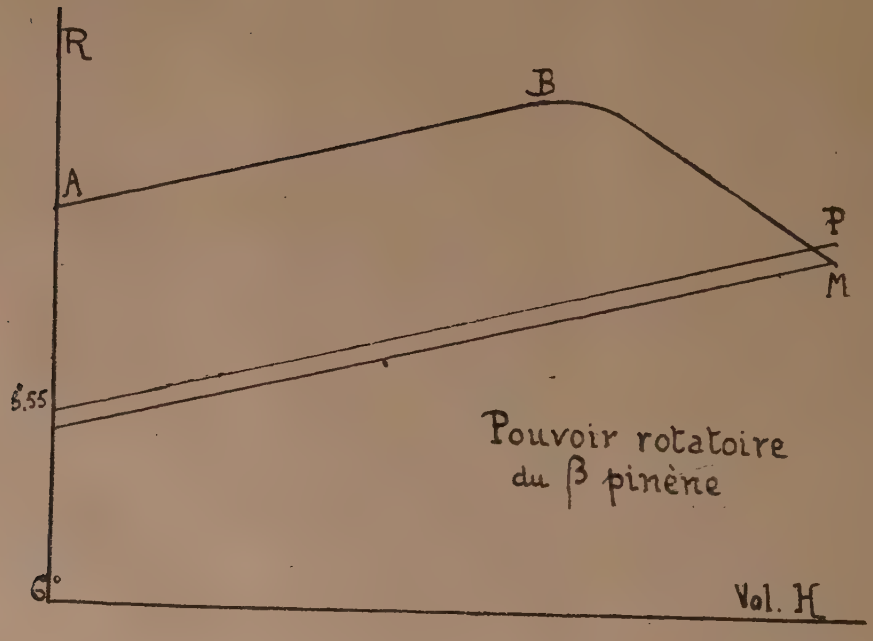
J'ai pris un mélange en proportions convenables de α et de β pinène que j'ai hydrogéné, en suivant l'hydrogénation au polarimètre. J'ai obtenu ainsi une série de points représentant l'allure de l'hydrogénation.

PREMIERE EXPÉRIENCE

65 gr. de pinène ont été hydrogéné avec 6 gr. platine. Prélèvements de 5 cmc. J'ai obtenu les rotations suivantes pour les trois raies de mercure.

Prélèvements	*H. fixé*	*J*
0	0	— 11°,30
1	0,25	11°,40
2	2,25	11°,90
3	4,25	12°,40
4	6,25	12°,93
5	7,50	12°,83
6	8,75	12°,03
7	10,25	11°,08
8	10,50	10°,80

En portant en abcisse les volumes d'hydrogène et en ordonnée les rotations, on obtient la courbe représentative suivante :



Solvant. — Pour me rendre compte si un solvant changerait l'allure de la courbe, j'ai hydrogéné, dans de l'acétate d'éthyle, un pinène dont les rotations étaient les suivantes :

	J	V	B
α_{10}	28°,93	31°,98	46°,85

DEUXIÈME EXPÉRIENCE

40 gr. de ce pinène dissout dans 400 cmc d'acétate d'éthyle hydrogéné avec 6 gr. platine. Prélèvements de 20 cmc. Les rotations obtenues pour le jaune sont :

Prélèvements	*H. fixé*	*J*
0	0	— 6°,86
1	2	7°,13
2	4	6°,10
3	5	5°,13
4	6	4°,20
5	6,45	3°,80

Ces chiffres montrent bien que, même en présence de solvant, l'hydrogénation a la même allure que sans solvant.

Pour rendre encore plus net le début de l'hydrogénation, j'ai fait une expérience portant sur le premier tiers d'hydrogène à fixer et en faisant des prélèvements très rapprochés.

TROISIÈME EXPÉRIENCE

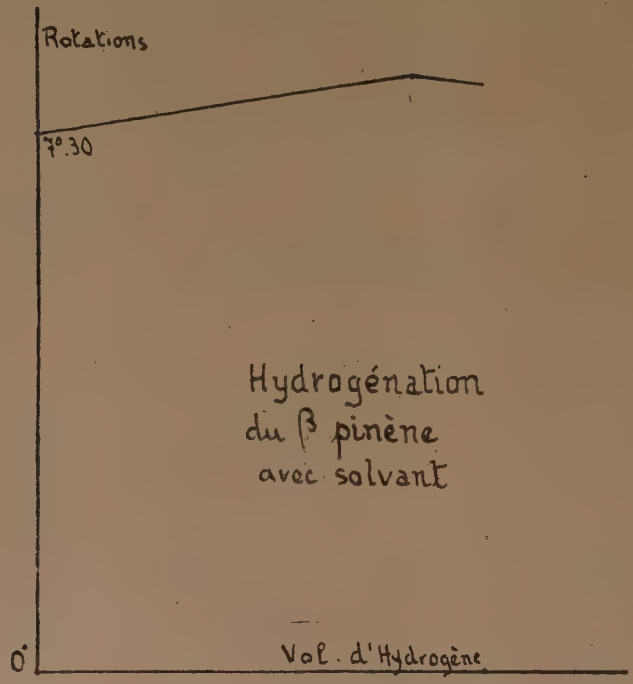
40 gr. du pinène précédent, dissout dans 400 cmc acétate d'éthyle avec 5 grammes platine.

Prélèvements de 20 cmc à chaque 0l,4 d'hydrogène fixé.

Les résultats obtenus sont les suivants.

Prélèvements	*H. fixé*	*J*
0	0	— 7°,30
1	0,4	7°,40
2	0,8	7 ,66
3	1,2	7°,80
4	1,6	7°,93
5	2,0	8 ,03
6	2,4	7°,93

La courbe représentative est la suivante :



INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS OBTENUS

De la première expérience, il résulte d'une façon certaine que l'hydrogénation se fait en deux phases. Le β pinène s'hydrogénant le premier. La rotation de l'hydrure étant un peu plus grande que celle du β pinène, la courbe monte légèrement. Elle présente après une partie incurvée, lorsque la plus grande partie de β pinène a été hydrogénée et une petite quantité de α pinène s'hydrogène en même temps que les dernières traces de β pinène. Enfin, la courbe descend plus vite lorsque le α pinène s'hydrogène seul ; sa rotation étant nettement supérieure à celle de son hydrure.

Il faut remarquer que la courbe d'hydrogénation du pinène

présente, pour la rotation dans le bleu, une allure différente, qui s'explique aisément par la faible dispersion du β pinène.

L'expérience II montre que le solvant ne change pas l'allure de la courbe, et l'expérience III montre, d'une façon plus précise, l'hydrogénation du β pinène seul.

Les résultats obtenus sont conformes à la théorie de l'empêchement stérique.

D'après sa formule, c'est le β pinène qui possède la double liaison extérieure, donc qui doit présenter le plus de facilité à l'hydrogénation. L'augmentation de la rotation au début montre, d'une façon certaine, que c'est lui qui s'hydrogène le premier.

On peut aussi faire le raisonnement inverse. On peut répondre à la question suivante : laquelle des deux formules attribuer à l'α pinène et laquelle au β pinène. L'empêchement stérique répond que le plus facile à hydrogéner aura la double liaison extérieure. Comme les rotations montrent que c'est le β pinène les formules données aux deux pinènes sont exactes.

Détermination du pouvoir rotatoire de l'α et du β pinène dans l'essence française.

Des hydrogénations précédentes, on peut tirer d'autres conséquences. On peut déterminer le pouvoir rotatoire de l'α et du β pinène dans l'essence de térébenthine française.

Les auteurs donnent des nombres assez différents pour son pouvoir ratatoire, ce qui montre la difficulté de la détermination. M. Darmois (1) donne, pour le pouvoir rotatoire du pinène β, $[\alpha_{10}]_{589} = 22°,6$; M. Vavon (2), 21°1 et enfin M. Pariselle (3), 19°8. Ces différences sont dues à la variété de puissance des colonnes de fractionnement et aussi du nombre plus ou moins grand de fractionnements effectués par chaque auteur.

---

(1) *Thèse de Doctorat*, p. 64.
(2) *C. r.*, 149.
(3) *Annales de Chimie*, 19 (9) [1923].

La méthode que j'ai appliqué pour la détermination du pouvoir rotataire de l'α et du β pinène permet de faire les mesures *sans avoir besoin de pousser les fractionnements à la limite.* La courbe d'hydrogénation du pinène peut être divisée en trois parties distinctes : 1° la partie où le β pinène s'hydrogène seul ; 2° la partie incurvée représentant l'hydrogénation des dernières parties de β pinène avec un peu de α pinène ; 3° l'hydrogénation de l'α pinène seul. La première et la troisième partie sont des droites, donnant l'allure de l'hydrogénation du corps pur correspondant. Elles permettent de connaître la différence entre la rotation du carbure et celle de son hydrure.

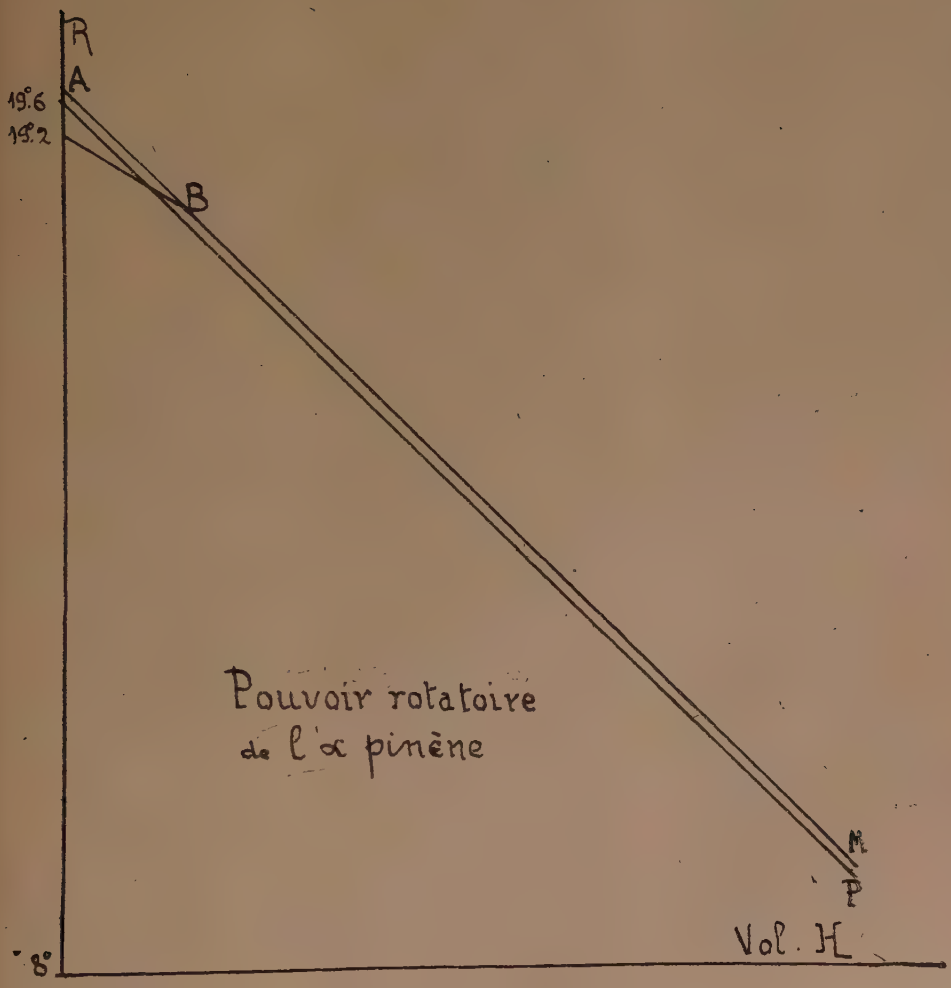
Pour avoir une détermination aussi précise que possible, il y a avantage à opérer sur un mélange riche en α pinène, lorsqu'on veut déterminer le pouvoir rotatoire de celui-ci. La droite de l'hydrogénation de l'α pinène devient très allongée en se rapprochant de l'ordonnée. On diminue ainsi, au minimum, l'erreur due à l'extrapolation.

De même dans la détermination du pouvoir rotatoire du β pinène, il est avantageux de prendre un mélange riche en β pinène.

a) DÉTERMINATION DU POUVOIR ROTATOIRE DE L'α PINÈNE DANS L'ESSENCE FRANÇAISE

Expérience pinène Eb. 152-153 743^{mm}.

Prélèvements	*H. fixé*	*J*
—	—	—
0	0^{l}	19°,33
1	3^{l}	18°,36
2	5^{l}	17°,33
3	8^{l}	15°,93
4	12^{l}	13°,93
5	16^{l}	11°,93
6	20^{l}	9°,93
7	21^{l},2	9°,36



Si le point M représentait la rotation de l'hydrure de l'α pinène, il suffirait de prolonger la droite M, B jusqu'à sa rencontre A avec Y O, O A donnerait la rotation de l'α pinène contenu dans l'essence. Ceci n'est pas tout à fait exact. Le point

P représentant la rotation de l'hydrure de l'α pinène est légèrement en-dessous de M. En effet, le β pinène n'est pas racémisé, l'α pinène l'est d'environ 10 % (Darmois).

Supposons l'essence composée de *a* grammes d'α pinène, et de *b* grammes de β pinène et soit ρ la rotation de l'hydrure pur (celui qui correspond au β).

La rotation de l'hydrure correspondant à l'α pinène sera ρ (1 — ε), ε étant la quantité de racémique pour 1 gr. de α pinène.

La rotation de l'hydrure total, celle que donne l'expérience sera $\frac{a\,\rho\,(1-\varepsilon)+b\,\rho}{a+b} = \rho\,(1-\varepsilon)+\frac{\varepsilon\,b}{a+b}\,\rho$

ε étant petit par rapport à l'unité et $\frac{b}{a+b}$ étant petit lui aussi par rapport à l'unité, on a un terme correctif de second ordre par rapport à ρ (1 — ε) et, par suite, il suffit de connaître approximativement les valeurs de ε et de $\frac{b}{a+b}$, c'est-à-dire le degré de racémisation de l'α pinène et la composition de l'échantillon hydrogéné.

En retranchant la valeur $\frac{\varepsilon\,b}{a+b}\,\rho$ de la rotation trouvée, on a la rotation de l'hydrure correspondant à l'α pinène du mélange, c'est-à-dire P. Si on mène donc par P une parallèle à A M, elle coupe O Y dans un point qui est la rotation corrigée de l'α pinène.

En prenant pour le pouvoir rotatoire de l'α pinène 44°,4
— — — du pinène β 19°,8
— — — du mélange 42°,9
on a le pour cent du pinène

444	15	$\frac{15}{246} = 6\,\%$
329	231	
198		
246		

En prenant ε = 10 % et ρ = 22°,7, on a pour la correction : $\frac{0{,}1.\ 6.\ 22{,}7}{100} = 0°{,}13$. La correction est donc d'environ $\frac{1}{200}$

La parallèle a M A passant par le point P coupe O Y, pour une rotation de 19°,5. Ceci étant pour 5 cmc, on aura pour 10 cmc, 39°,2.

$$[\alpha]_{578} = 45°,6$$

b) DÉTERMINATION DU POUVOIR ROTATOIRE DU β PINÈNE DANS L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE FRANÇAISE.

Je me suis servi, pour cette détermination, de la courbe de l'expérience 1.

Si le pinène était seul, sa rotation, partie d'un point de l'ordonnée, aurait monté pour arriver au même point final que celui obtenu dans l'expérience, représentant la rotation de l'hydrure. Son inclinaison aurait été la même que celle trouvée pour le β par l'hydrogénation du mélange. Si on mène donc une parallèle à la droite, représentant l'hydrogénation du β pinène et passant par la rotation de l'hydrure, elle va rencontrer l'ordonnée dans un point que est celui de la rotation du β pinène seul dans le mélange.

Ce point doit subir une petite correction, étant donnée la petite quantité de α pinène racémisé, qui donne à la fin une petite quantité d'hydrure droit, qui abaisse la rotation finale. Le calcul de cette dernière se fait d'après un raisonnement analogue à celui employé dans le cas de l'α pinène. ρ étant la rotation de l'hydrure du mélange.

En prenant pour le pouvoir rotatoire de l'α pinène 43°,8 pour celui du β pinène 19°,0, pour le mélange (expérience I) 25°,4, on a :

438
254 148 de β
198 56 de α carrespondant à 23,3 %.

249

Pour une racémisation de 10% de l'α pinène (1) et pour l'hydrure trouvée par l'expérience, la correction est la suivante : $\frac{0,1 \quad 23,3 \quad 10,8}{100} = 0,25$. Au lieu de 10,8, nombre lu, il faut donc prendre 11,05.

En ajoutant cette quantité au chiffre trouvé pour l'hydrure et en menant, par ce point, une parallèle à la droite représentant l'hydrogénation du β pinène, elle va rencontrer O Y suivant un point qui est la rotation du β pinène.

Ce point donne une rotation de 17°,60. Le pouvoir rotatoire est

$$[\alpha]_{578} = 20^{o}$$

J'ai essayé de voir si on ne pouvait pas prouver l'existence d'un racémique en mélangeant de l'α pinène droit et gauche.

Si le racémique existe et si sa vitesse d'hydrogénation est différente de celle du corps actif, on pourra mettre ce fait en évidence par la courbe donnant les rotations.

Dans le cas extrême où le corps actif s'hydrogénerait d'abord seul, et le racémique ensuite, la rotation du mélange diminuerait linéairement pendant l'hydrogénation du corps actif et ne changerait plus pendant l'hydrogénation du racémique. Si, au contraire, le racémique n'existe pas (ou si il s'hydrogène avec la même vitesse que le corps actif), la rotation diminuera d'une façon continue du début à la fin de l'expérience.

EXPÉRIENCE

Le pinène gauche précédent est hydrogéné environ 15% pour transformer en hydrure les petites quantités de β pinène se trouvant dans le mélange

J	V	B
18°,36	20°,70	34°,98

(1) On peut déduire cette récamisation en comparant le pouvoir rotatoire de l'α du pin d'Alep (Darmois) $[\alpha]_{578} = 50^{o},3$ et celui trouvé par mon expérience $[\alpha]_{578} = 45^{o},6$. La différence est très près de 10%. — *Thèse de Doctorat.*

Après hydrogénation, 20 gr. de ce pinène ont été mélangés avec 42 gr. d'α pinène droit (pin d'Alep).

$+ 21°,23 \quad 24°,23 \quad 40°,56$

On obtient un mélange de rotation

$+ 10°,75 \quad 12°,43 \quad 21°$

En hydrogénant et en faisant des prélèvements comme précédemment, on obtient une droite comme le montre le tableau suivant :

H. fixé.	α_5
0 litre.	+ 10°,86
4 —	9°,63
8 —	8°,43
10 —	7°,73
12 —	7°,20
14 —	6°,30
16 —	5°,60
18,4, —	4°,90

Ce résultat montre que le racémique n'existe pas dans le mélange ou bien que, s'il existe, celui-ci ne s'hydrogène pas avec une vitesse différente de celle du pinène.

CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent comment on peut appliquer la théorie de l'empêchement stérique à la résolution de certains problèmes de constitution de la chimie organique. Un heureux avantage de cette application a été la détermination du pouvoir rotatoire de l'α pinène et du β pinène dans l'essence de térébenthine française.

Conclusions

Dans ce travail, j'ai montré que :

1° L'hydrogénation et la formation d'oximes des cétones suivent les lois de l'empêchement stérique.

2° La vitesse d'hydrogénation de la double liaison des heptènes isomères décroît avec l'accumulation des radicaux.

3° La vitesse de fixation du brome croît, au contraire, avec l'accumulation des radicaux sur la double liaison.

Pour mesurer la vitesse de fixation du brome, j'ai mis au point une méthode qui consiste à comparer chacun des corps à étudier à un corps type, méthode qui s'est montrée à l'abri des erreurs des mesures absolues.

4° Comme l'hydrogénation des doubles liaisons suit les lois de l'empêchement stérique, j'ai appliqué cette propriété à l'hydrogénation de l'essence de térébenthine. Elle m'a permis de vérifier les deux formules de constitution de l'α et du β pinène et aussi, comme conséquence, de déterminer le pouvoir rotatoire de l'α et du β pinène dans l'essence française.

Les résultats obtenus permettent donc de tirer les conclusions suivantes :

L'hydrogénation des cétones, la formation d'oximes des cétones et l'hydrogénation des carbures, suivent les lois de l'empêchement stérique.

La fixation du brome, au contraire, ne la suit pas. Les résultats varient dans le sens contraire à ceux obtenus dans

l'hydrogénation, le classement restant le même. Je ne peux tirer de conclusions pour la cause de cette anomalie. Ceci permet seulement de conclure que l'empêchement stérique dépend aussi de la nature des corps à additionner.

L'application de l'empêchement stérique à l'hydrogénation de l'essence de térébenthine a montré qu'on peut appliquer cette propriété à la résolution de certains problèmes de constitution de la chimie organique.

Vu et approuvé :
Nancy, le 15 juin 1923.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
P. PETIT.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 15 juin 1923.
Le Recteur de l'Université :
Ch. ADAM.
MEMBRE DE L'INSTITUT.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Sur l'emploi des catalyseurs dans le cracking

Vu et approuvé :
Nancy, le 15 juin 1923.
Le Doyen de la Faculté des Sciences :
P. PETIT.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 15 juin 1923.
Le Recteur de l'Université :
CH. ADAM.
MEMBRE DE L'INSTITUT.

NANCY. — Imprimerie Nancéienne, 15, rue de la Pépinière